

Zur Chemie
der
Cyanphosphorverbindungen

Franz Zwaschka

1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554009_0017

Zur Chemie der Cyanphosphorverbindungen

Dissertation der Fakultät für

Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Franz Zwaschka

aus

Frammersbach

1982

Zur Beurteilung eingereicht am: 20. 10. 1982

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 11. 1982

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Alfred Schmidpeter
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1978 bis Juni 1981 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München auf Anregung und unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Alfred Schmidpeter .

Meinem akademischen Lehrer bin ich zu großem Dank verpflichtet für zahlreiche Hinweise und Ratschläge und für seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Mein Dank gilt weiter Herrn Priv. Doz. Dr. W.S. Sheldrick für die wichtigen Strukturuntersuchungen. Danken möchte ich auch Herrn Dr. J. Kroner für die STO-3G-Molekülberechnung.

Für die zeitweilige Mitarbeit an den mir gestellten Aufgaben bedanke ich mich bei Frl. E. Mende und den Herren W. Gebler, R. Lill und R. Kohl.

Herr P. Mayer hat mir in kollegial-herzhafter Weise zur Seite gestanden. Ihm gilt meine Anerkennung für seine Hilfsbereitschaft und die Mitarbeit bei den Spektren. Dank gebührt auch Frl. E. Eichin für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, Frau G. Hanatschek für die Aufzeichnung der IR-Spektren, Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Verbrennungsanalysen und Herrn H. Lenke für die Glasapparaturen.

Meinen früheren und jetzigen Kollegen bin ich für gute Zusammenarbeit und kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis dankbar.

Inhaltsübersicht

Seite

A	Einleitung	1
B	Beschreibung der Ergebnisse	5
I.	Darstellung des Dicyanphosphids	5
1.	Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Trimethylphosphit und anderen Phosphor(III)estern	6
2.	Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Phosphanen	9
3.	Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Phosphortris(di- methyramid)	9
4.	Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Natriumthiophenolat	10
5.	Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Natriumdiethylphos- phit	11
6.	Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Diethylphosphit ...	14
II.	Beschreibung des Dicyanphosphids	16
1.	^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektrum	16
2.	Infrarotspektren	18
3.	Struktur von Dicyanphosphid in $[18-6]NaP(CN)_2$ und $[18-6]KP(CN)_2$	21
III.	Reaktionen des Dicyanphosphids	34
1.	Umsetzungen von Dicyanphosphid mit Säuren ..	34
2.	Umsetzung von Dicyanphosphid mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff	35
3.	Umsetzung von Dicyanphosphid mit $AgNO_3$	36
4.	Umsetzung von Dicyanphosphid mit Chrom-, Molybdän- und Wolframpentacarbonylacetonitril	37
IV.	Cyanphosphinidenheterocyclen	44
1.	Cyanphosphinidenheterocyclen als Bindeglieder zwischen den Phosphamethincyaninen und Di- cyanphosphid	44

2.	Darstellung durch Reduktion der kationischen Dicyanphosphano-heterocyclen	45
2.1.	Ausgangsverbindungen	45
2.2.	Reduktion	47
3.	Darstellung durch Komproportionierung von Phosphamethincyanin-dicyanphosphiden	50
3.1.	Ausgangsverbindungen	50
3.2.	Komproportionierung	54
4.	Charakterisierung der 2-Cyanphosphinidenheterocyclen	55
5.	Struktur von 2-Cyanphosphiniden-1,3-dimethylbenzimidazolin	65
6.	Struktur von 2-Cyanphosphiniden-1-methyl-1,2-dihydrochinolin	68
V.	Hypervalente PCN-Verbindungen	71
1.	Zur Hypervalenz	71
1.1.	Lewis-Acidität von hypervalenten und Oktettverbindungen	72
1.2.	Hypervalente P(III)-Verbindungen	73
1.2.1.	Darstellungswege hypervalenter P(III)CN-Verbindungen	75
2.	Umsetzung von Dicyanphosphid mit Chlor	76
3.	Umsetzung von Dicyanphosphid mit Brom	77
3.1.	Struktur von [18]Krone-6-Natrium-dicyanodibromophosphat(III)	78
4.	Umsetzung von Dicyanphosphid mit Iod	82
5.	Umsetzungen von Dicyanphosphid mit Halogencyanen	82
5.1.	Struktur von [18]Krone-6-Natriumtricyanobromophosphat(III) und -tricyanoiodophosphat(III) ..	83
6.	Umsetzung von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6 / Kaliumfluorid	88
7.	Gleichgewichtsverhältnisse in $P(CN)_3$ / [18]Krone-6-NaX-Systemen (X = Cl, Br, I)	89
8.	Umsetzungen von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6 / Natriumchlorid und $(Ph_3P)_2CHCl$	93

8.1.	Struktur von [(Triphenylphosphoranyliden)methyl]triphenylphosphonium-tricyanochlorophosphat(III).....	95
8.1.1.	$P(CN)_3Cl^- / [P(CN)_3X]_2^{2-}$ - Strukturvergleich (X = Er, I) hinsichtlich der Reorganisation an $P(CN)_3$	99
9.	Umsetzungen von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6-NaBr und $(Ph_3P)_2CH Br$	101
10.	Umsetzungen von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6-NaI.....	106
11.	Umsetzungen von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6-NaCN und $(Ph_3P)_2CH CN$	106
11.1.	Struktur der Verbindung $(Ph_3P)_2CH P(CN)_5$	107
11.2.	Diskussion einer formalen Bildungsweise von $[P_2C_{10}N_{10}]^{2-}$	112
C	$\sigma^4\lambda^3$ -Phosphate $P(CN)_{4-n}X_n^-$ - Strukturbilder einer Addition von X^- an $P(CN)_{4-n}X_{n-1}$	113
1.	Zur nucleophilen Substitution an P(III)-Verbindungen.....	113
2.	Struktur von PBr_4^- in $Pr_4^{n+}PBr_4^-$	113
3.	Struktur von PCl_4^- in $Et_4^{n+}PCl_4^-$	117
4.	Folgerungen zur Stereochemie der nucleophilen PX_3 -Substitution.....	121
D	Experimenteller Teil.....	129
1.	Analysen und Spektren.....	129
2.	Lösungsmittel.....	129
3.	Ausgangsverbindungen.....	129
4.	Versuche 1 - 48.....	133
E	Zusammenfassung.....	158
F	Anhang.....	166

1.	Struktur des Kations von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{THF}$	166
2.	Struktur des Kations von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_3\text{Br} \cdot 2\text{THF}$ und $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_3\text{I} \cdot 2\text{THF}$	169
3.	Struktur des Kations von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHP}(\text{CN})_3\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	172
4.	Strukturen der Kationen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]$	174
G	Liste der Verbindungen.....	179
H	Literaturverzeichnis.....	181

A

EINLEITUNG

In einem Standardlehrbuch^{*)} der Anorganischen Chemie stehen folgende Bemerkungen:

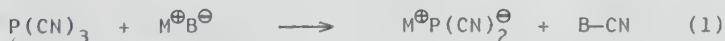
"Kovalente Verbindungen des CN mit Nichtmetallen sind relativ selten; in dieser Hinsicht zeigt es keine große Ähnlichkeit zu den Halogenen. Dies könnte allerdings mehr den mangelnden Bemühungen, sie zu synthetisieren, als der tatsächlichen Unbeständigkeit zuzuschreiben sein."

Die vorliegende Arbeit möchte zeigen, daß die im zweiten Satz ausgesprochene Vermutung zumindest für das Nichtmetall Phosphor richtig ist.

Im Jahre 1863 synthetisierten Hübner und Wehrhane¹ erstmalig Phosphortricyanid. Man wollte mit dieser Substanz den Cyanrest in organische Verbindungen einführen, vergleichbar der Halogenierung durch Phosphortri- oder -pentahalogenide. Cyanierte Organoverbindungen waren bei den Umsetzungen jedoch nicht faßbar – damit schien zunächst eine weitere Beschäftigung mit dem Phosphortricyanid unergiebig.

1930 unternahmen Gall und Schüppen² den Versuch, aus Phosphortricyanid und Dicyan das Phosphorpentacyanid darzustellen. Dies ist nach ihren Angaben auch gelungen; ihre Belege für ein Phosphorpentacyanid sind indessen nicht überzeugend.

Im gleichen Jahr versuchten Birckenbach und Huttner³ mit Hilfe basischer Reagentien aus Phosphortricyanid eine Cyangruppe abzuspalten, um ein "Alkaliphosphindicyanid" zu erhalten:

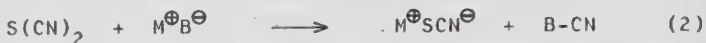


$\text{M}^{\oplus}$ Alkalimetallion

$\text{B}^{\ominus}$ basisches Anion

*) F.A. Cotton und G. Wilkinson: Anorganische Chemie 3. Auflage S. 307, Verlag Chemie (Weinheim) 1974

Die Anregung hierzu lieferten ihre Untersuchungen am Schwefeldicyanid³. Dieses läßt sich nämlich mittels Basen unter Abspaltung einer formal positiven Cyangruppe in Rhodanid überführen:



Das Schwefeldicyanid reagiert mithin, als wäre es ein "Cyanrhodanid", eine Betrachtungsweise, die auch Kuhn und Mecke⁴ in ihrer ähnlich gearteten Untersuchung über diese Verbindung nahelegen. Gegenüber anderen Reaktionspartnern zeigt Schwefeldicyanid jedoch auch das Verhalten eines "Rhodancyanids". Birckenbach und Huttner³ folgerten, "daß in dem Molekül P(CN)_3 gleichfalls eine doppelte Reaktionsmöglichkeit liegt", nämlich je nach Reaktionspartner entweder mit "positivem Cyan" oder mit "negativem Cyan" zu reagieren und hielten damit die Reaktion (1) für geeignet, das Dicyanphosphid darzustellen. Ihre Bemühungen blieben jedoch ergebnislos.

Das angestrebte Dicyanphosphid-Anion läßt sich als Pseudohalogenid auffassen. Nach dem "Hydridverschiebungssatz" von H. Grimm⁵ ähnelt die Gruppe EH_n demjenigen Element, das n Stellen im PSE hinter E folgt. Eine in mancher Hinsicht sogar bessere Vergleichbarkeit findet man, wenn eine Cyan- oder Nitrogruppe an die Stelle des Wasserstoffs tritt; darauf hat W. Madelung⁶ hingewiesen.

Wohl am geläufigsten ist dieses Konzept im speziellen Fall der Pseudohalogene: die im Periodensystem den Halogenen um n Stellen vorausgehenden Elemente E bilden durch Aufnahme von n Cyangruppen die Pseudohalogene E(CN)_n . In der ersten Achterperiode ist dieser Satz bis $n = 3$ insbesondere durch die Bildung der Pseudohalogenid-Ionen E(CN)_n^- erfüllt, in der zweiten nur für $n = 1$. Das Dicyanphosphid würde die Reihe mit $n = 2$ fortsetzen.

n	3	2	1	0
	C(CN)_3	N(CN)_2	OCN	F
		P(CN)_2	SCN	Cl

Im gleichen Sinn kommt den Gruppen NCN und $C(CN)_2$ Pseudo-chalkogen-Charakter zu, der dementsprechend auch für PCN zu erwarten wäre. Die $C(CN)_2/O$ - Analogie ist übrigens von Wallenfels⁷ überzeugend belegt.

Der hier zum Ausdruck kommende "Cyanverschiebungssatz" und seine Anwendung auf E = Phosphor bildeten den Ansatzpunkt für die vorliegende Arbeit. Es galt, $P(CN)_2$ - und PCN-Verbindungen darzustellen und in ihrer Reaktivität zu charakterisieren, zunächst insbesondere das Dicyanphosphid-Ion.

Ordnet man die aus Phosphor und einem einwertigen, elektro-negativeren Substituenten X (wie CN) bildbaren Neutralmoleküle und einfach geladenen Ionen nach Koordinations- und Oxidationszahl (σ bzw. λ), so ergibt sich Schema 1. Vertreter für die λ^1 -Fälle fehlen bisher.

Im Dicyanphosphid liegt ein zweifach koordinierter Phosphor der Oxidationsstufe +1 vor. Nach Schema 1 stehen zwei Wege zu seiner Darstellung offen:

1. Man komplexiert ein Cyanphosphiniden mit einem Cyanidion:



2. Man eliminiert aus Phosphortricyanid einen "positiven" Cyanrest:

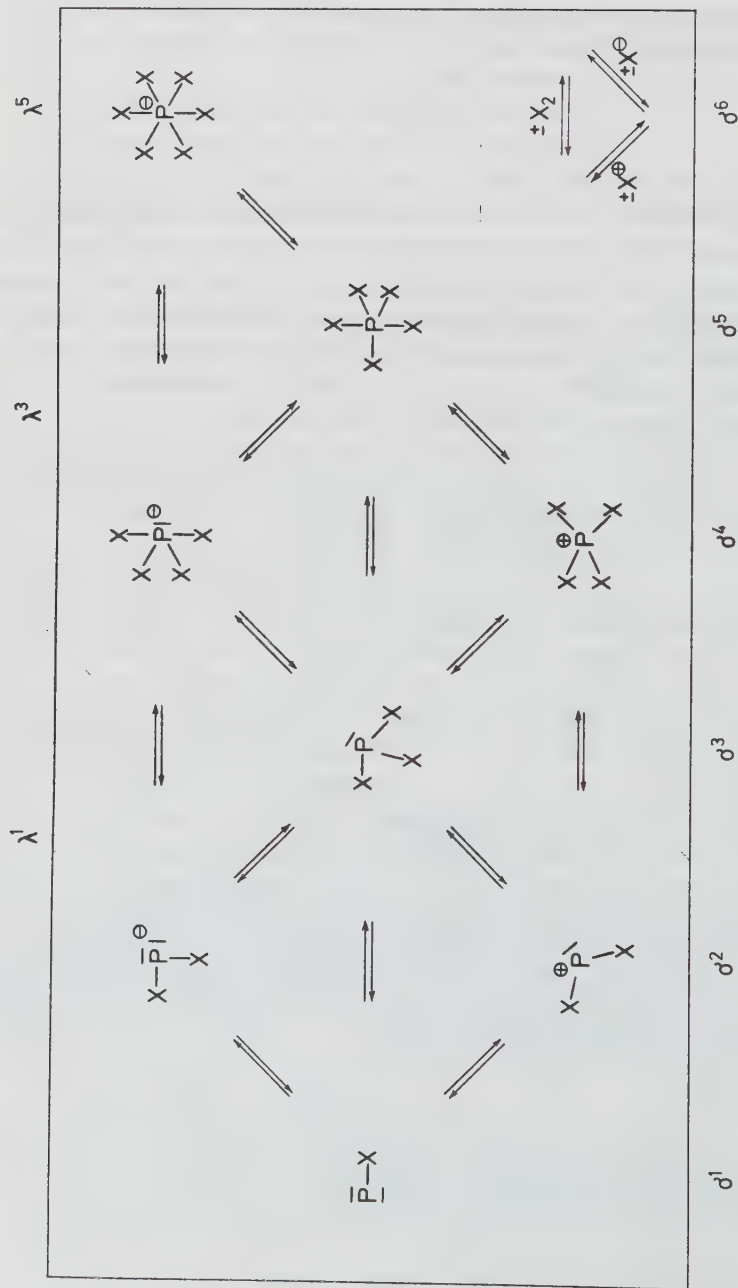


Weg 1 ist nicht praktikabel, weil noch keine Quelle für das Cyanphosphiniden zur Verfügung steht. Weg 2 entspricht Gleichung (1). Die Abtrennung eines Cyanrestes aus Phosphortricyanid unter Ausbildung eines Phosphidanions stellt eine Reduktion des Phosphors dar.



Es galt, ein geeignetes Reduktionsmittel bzw. eine geeignete Base B^- zu finden.

Schema 1

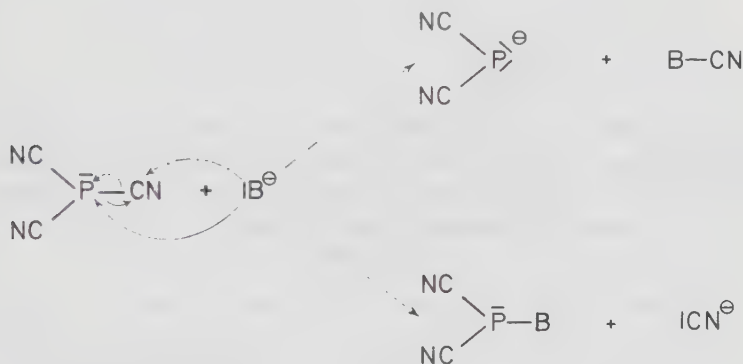


B

BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Darstellung des Dicyanphosphids

Für die Reduktion des Phosphortricyanids nach Gleichung (1) braucht man ein nucleophiles Reagenz B^- . Dies kann ein Anion sein, aber auch ein neutrales Nucleophil. Im Phosphortricyanid findet es grundsätzlich zwei elektrophile Zentren, einerseits den Phosphor, andererseits den Cyankohlenstoff:

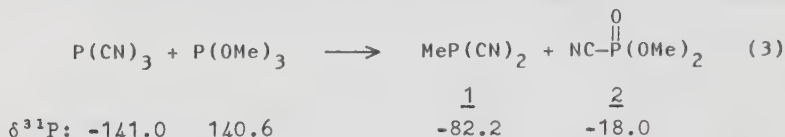


Im ersten Fall ist das Ergebnis ein Ligandenaustausch am Phosphor und das Phosphortricyanid verhält sich wie ein Phosphortrihalogenid PX_3 ⁸. Im zweiten Fall übernimmt B^- die CN-Gruppe als "positives" Cyan und es entsteht das Dicyanphosphid. Phosphortricyanid ließe sich dabei als Interpseudohalogen mit "positivem" Cyan auffassen. Dies wäre die Pseudohalogenvariante des nucleophilen Angriffs am Halogen, eines Reaktionstyps, der von B. Miller⁹ ausführlich beschrieben wurde.

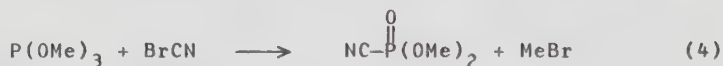
Das Nucleophil B^- ist so zu wählen, daß es selektiv den Cyankohlenstoff angreift. Dabei mag das HSAB-Konzept¹⁰ als Orientierungshilfe dienen. Von den beiden elektrophilen Zentren des Phosphortricyanids läßt sich der Cyankohlenstoff als das weichere abschätzen. Potentiell geeignete Nucleophile B^- sollten also weich sein.

I. 1. Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Trimethylphosphit und anderen Phosphor(III)-estern

Mit dem weichen Nucleophil Trimethylphosphit reagiert Phosphortricyanid unter Bildung von Methyldicyanphosphan 1 und Phosphorsäuredimethylestercyanid 2 (Versuch 1):



1 wurde anhand der bekannten 1H - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen identifiziert¹¹. Für 2 sind in der Literatur¹² keine spektroskopischen Daten angegeben. Zur eindeutigen Klärung wurde Phosphorsäuredimethylestercyanid nach

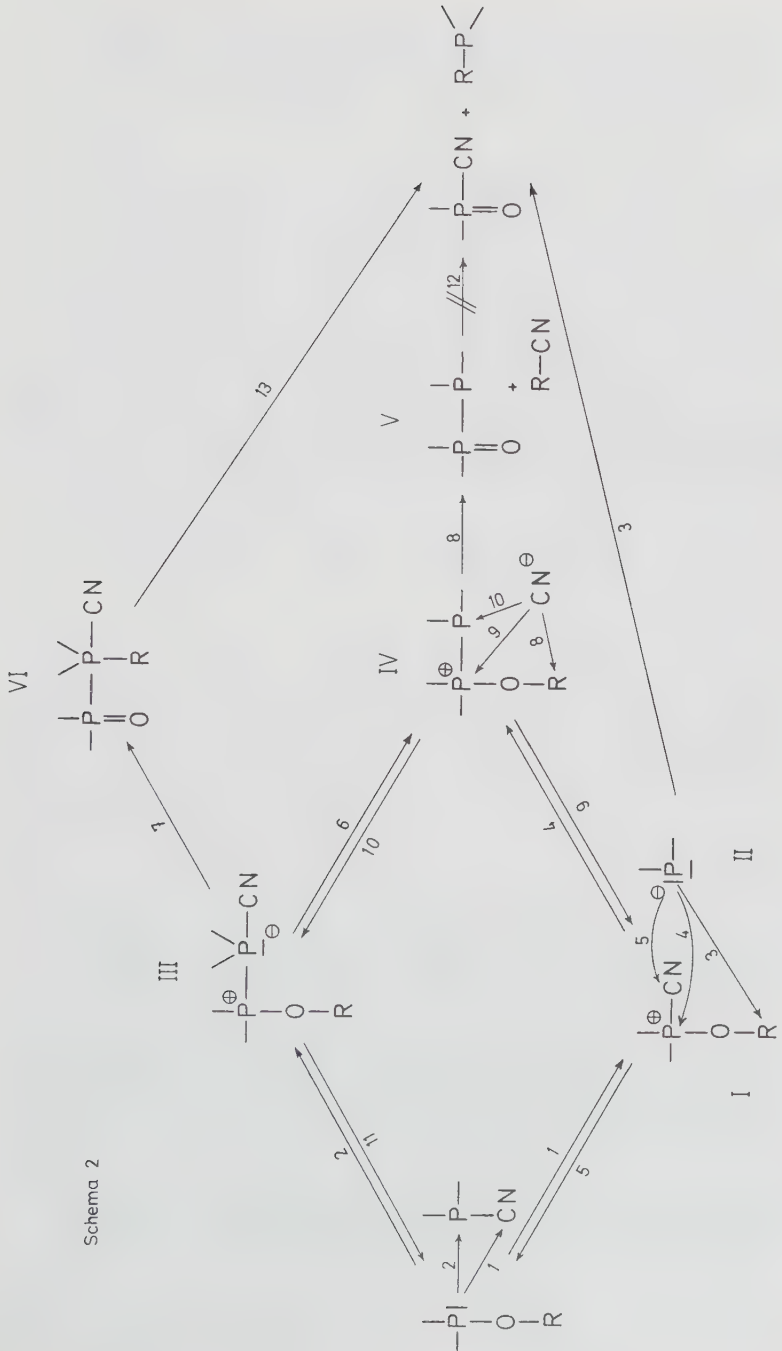


dargestellt¹². Es lieferte mit $\delta^{31}P = -18.0$ und $\delta^1H = 3.95$ (d, $^3J_{PH} = 13 \text{ Hz}$) exakt die bei Umsetzung (3) für Verbindung 2 beobachteten NMR-Daten.

Nach welchem Mechanismus die Reaktion (3) tatsächlich abläuft (Schema 2), muß allerdings offen bleiben. Beim Weg über die Schritte 1,3 erfolgt der Primärangriff wie oben angenommen am Cyankohlenstoff. Es bilden sich Phosphoniumion I und Dicyanphosphid II und daraus durch Methylübertragung Methyldicyanphosphan und Phosphorsäuredimethylestercyanid.

Alternativ könnte der Angriff auf den Phosphor erfolgen und über die Schritte 2,6,9 ebenfalls zu I₁ und II₁ führen. Mit Schritt 9 sollte dabei die Alkylierung des Cyanidions nach 8 konkurrieren. Hierbei entstünden ein Biphosphanmonoxid^{*)} und Acetonitril, die offenbar nicht mehr zu den gefundenen Endprodukten abreagieren könnten.

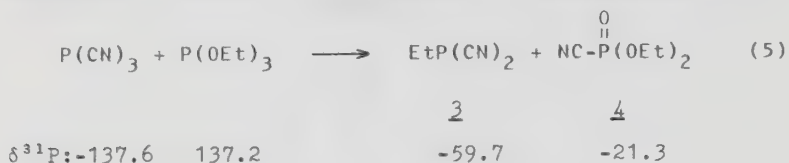
*) siehe Seite 8



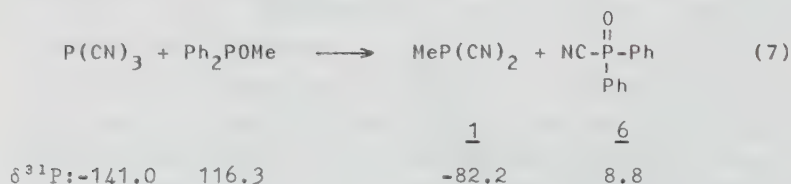
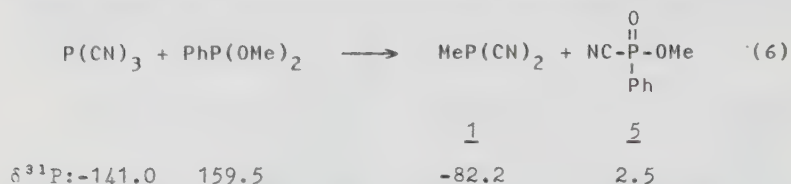
Scheme 2

Schließlich ist noch an die Möglichkeit zu denken, daß der P-Angriff 2 über Schritt 7 in eine oxidative Addition zu VI mündet, aus dem in einer 1,1-Eliminierung 13 die Endprodukte entstehen.

Die Umsetzung von Phosphortricyanid wurde mit $P(OEt)_3$ wiederholt (Versuch 2) und verläuft in entsprechender Weise:



Ebenso reagiert Phosphortricyanid mit Dimethylphenylphosphonit oder Methylldiphenylphosphinit (Versuch 3, 4):



Entscheidend bei dieser Ausweitung ist, daß die Nucleophilie des Agens durch den Ersatz einer (zweier) Methoxygruppe(n) gegen eine (zwei) Phenylgruppe(n) offensichtlich nicht

*) Bei der Umsetzung von Phosphortribromid mit drei Molen Triethylphosphit erhalten Aaron und Szafraniec¹³ Tris-(diethylphosphoryl)phosphan:

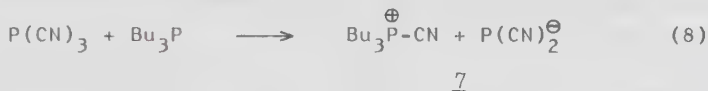


entscheidend geändert wird. Konsequenterweise sollte dann auch Triphenylphosphan Phosphortricyanid nucleophil angreifen können. Eine Alkylierung nach dem Primärangriff ist hier aber nicht möglich.

I. 2. Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Phosphanen

Triphenylphosphan reagiert zwar mit Phosphortricyanid, es entstehen aber keine identifizierbaren Produkte (Versuch 5).

Bei der Umsetzung mit Tri-n-butylphosphan (Versuch 6) beobachtet man unmittelbar nach Herstellen der Lösung die Signale $\delta^{31}P = 96.8$ und -188.1 . Das Hochfeldsignal verschwindet innerhalb von 5 min. Es zeigt die Entstehung des Dicyanphosphids $P(CN)_2^-$ an, das in diesem System allerdings nicht beständig ist:

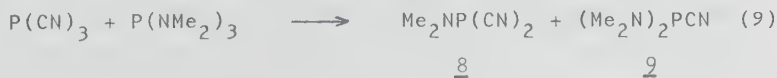


$\delta^{31}P$: -137.6 34.8 96.8 -188.1

Verglichen mit Triphenylphosphan erweist sich Tributylphosphan als reaktiveres Nucleophil. Die Bildung des Dicyanphosphids ist schneller als dessen Zerfall, so daß man es spektroskopisch nachweisen kann. Mit Triphenylphosphan erreicht man vermutlich auch die Bildung des Phosphids, die hier aber langsamer ist als dessen Zerfall.

I. 3. Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Phosphortris(dimethylamid)

Phosphortricyanid bildet mit Phosphortris(dimethylamid) Dimethylaminodicyanphosphan und Bis(dimethylamino)cyanphosphan (Versuch 7). Diese Verbindungen wurden von Nöth und Vetter¹⁴ auf anderem Wege synthetisiert und von Jones¹⁵ spektroskopisch vermessen.



$\delta^{31}P$: -137.6 122.7 -5.3 67.3

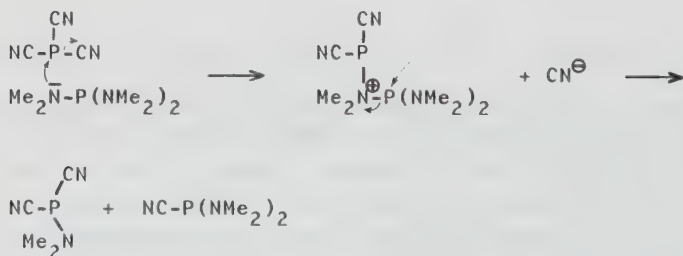
Die Reaktion verläuft also analog zur Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Phosphortris(dimethylamid), die Dimethylaminodichlorphosphan und Bis(dimethylamino)chlorphosphan liefert¹⁶:



Das System weicht also der Dicyanphosphidbildung nach



aus. Das kann so verstanden werden, daß das Phosphortris(dimethylamid) über zwei nucleophile Zentren verfügt, von denen der härtere Amidstickstoff¹⁷ am härteren Zentrum des Phosphortricyanids, dem Phosphor, angreift. Als Abgangsgruppe tritt Cyanid aus, welches im Folgeschritt die P-P-Bindung spaltet:

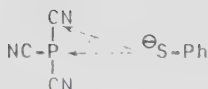


Das Ergebnis der Reaktion besteht somit in einem Ligandenaustausch.

I. 4. Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Natriumthiophenolat

Thiolatanionen sind im Sinne der eingangs formulierten Prämisse für die Reduktion des Phosphortricyanids in Betracht zu ziehen.

Das Thiophenolat anion reagiert indessen nicht in der erwarteten Weise (Versuch 8). Man erhält kein Dicyanphosphid, sondern das Substitutionsprodukt:



10

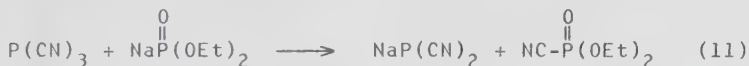
$\delta^{31}\text{P}: -141.0$

-42.2

Damit verhält sich Phosphortricyanid wie ein Phosphortrihalogenid, die mit Thiolen in gleicher Weise unter Ligandenaustausch abreagieren¹⁸.

I. 5. Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Natriumdiethylphosphit

Das Diethylphosphitanion $P(O)(OEt)_2^-$ vermag Phosphortricyanid in einer schnellen Reaktion zu Dicyanphosphid zu reduzieren (Versuch 9). Es wird dabei zum Phosphorsäurediethylestercyanid (vgl. I.1.) oxidiert:



11

4

$\delta^{31}\text{P}: -141.0$

148.7

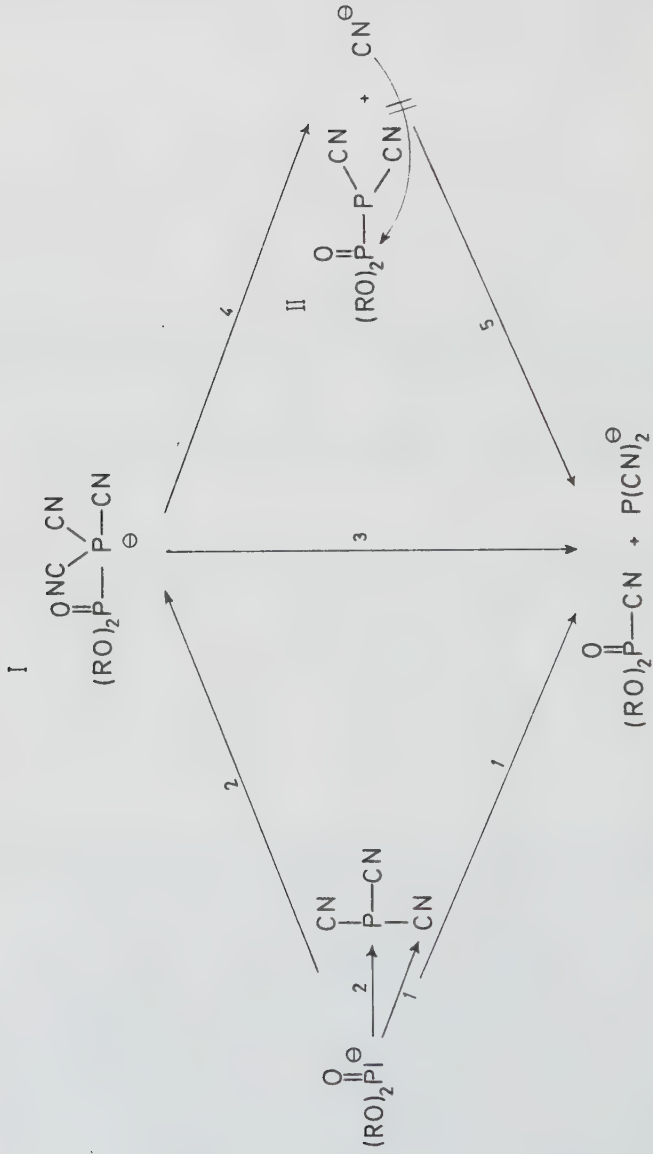
-194.3

-21.1

Schema 3 zeigt die drei denkbaren Entstehungsweisen: Das Diethylphosphit greift nach 1 nucleophil am Cyankohlenstoff an und $P(CN)_2^-$ tritt als "Abgangsgruppe" aus. Oder der Angriff des Diethylphosphits erfolgt nach 2 am Phosphor und es bildet sich das $\sigma^4\lambda^3$ -Phosphit I. Dieses spaltet in einer 1,1-Eliminierung 3 Phosphorsäuredimethylestercyanid ab. Diese Eliminierung könnte auch zweistufig über die Schritte 4, 5 laufen. Wie ein unabhängiger Versuch zeigt, wird jedoch das Diethylphosphoryldicyanphosphan von Cyanid nicht gespalten. Es kann also keine Zwischenverbindung bei der Bildung von $P(CN)_2^-$ sein.

Das so gebildete Dicyanphosphid ist allerdings nur kurze

Schema 3

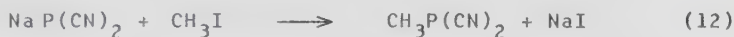


Zeit haltbar. Mit seinem Verschwinden entsteht eine neue, nicht identifizierbare Verbindung der Verschiebung $\delta^{31}\text{P} = -61.3$. Es könnte sich hierbei um das Oligocyclophosphan $(\text{P-CN})_n$ handeln, das folgendermaßen entstünde:



Dies entspricht der Erfahrung, daß Verbindungen des dreifach koordinierten Phosphors mit gleichzeitig elektropositivem und elektronegativen Substituenten instabil sind^{19, 20, 21, 22 *}).

Obschon das Dicyanphosphid hier instabil ist, läßt es sich jedoch eindeutig im Phosphorspektrum nachweisen und noch in der gleichen NMR-Probe mit Methyljodid zu Methylidicyanphosphan methylieren:



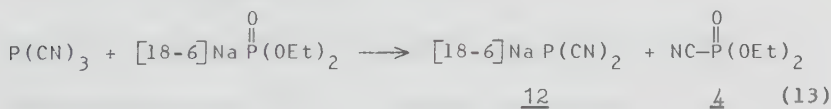
11

1

$\delta^{31}\text{P}$: -194.3

-82.2

Die Stabilität des Natriumdicyanphosphids sollte verbessert werden, wenn die Lewis-Acidität des Na^+ vermindert wird. Komplexiert man das Natriumion im Na-Diethylphosphit mit [18]Krone-6-Kronenether, dann läßt sich tatsächlich ein in Lösung wie in Substanz stabiles Natriumdicyanphosphid darstellen^{**}) (Versuch 10):



12

4

(13)

$\delta^{31}\text{P}$:

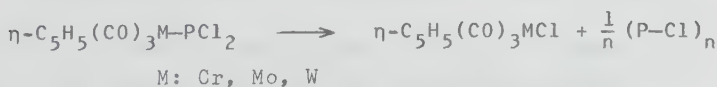
-141.0

148.7

-193.7

-21.1

*) Ein solches Beispiel ist die Zersetzung²³:

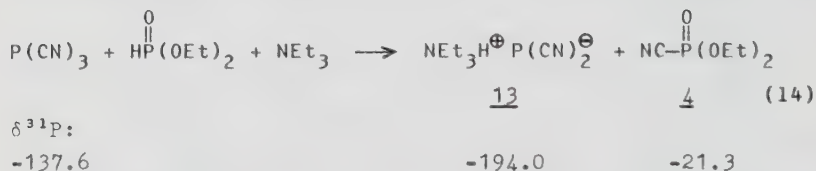


***) siehe Seite 14

Die Umsetzungen von Phosphortricyanid mit den Basen F^- (aus [18-6]KF) und CN^- (aus $Ph_3P=CH-PPh_3CN$) liefern ebenfalls Dicyanphosphid, kommen aber für seine Darstellung im präparativen Maßstab nicht in Betracht. Dazu ist die Reduktion mit F^- wegen der unzureichenden Ausbeute, die mit CN^- wegen der aufwendigen Darstellung des Reduktans unbefriedigend (s. V. 6. und V. 11.).

I. 6. Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Diethylphosphit

Dicyanphosphid läßt sich auch darstellen, wenn man Phosphortricyanid mit einem 1:1-Gemisch aus Diethylphosphit und Triethylamin umsetzt (Versuch 11):

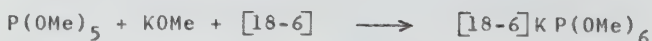


Diese Reaktion ist insofern interessant, als die Basizität von Triethylamin zu gering ist, um Diethylphosphit zu deprotonieren, d.h. das Gleichgewicht



liegt praktisch vollkommen links. Entweder reicht die geringe

**) Wegen der geringen Lewis-Acidität des [18]Krone-6-Kaliumions gelingt Denney²⁴ die Darstellung von Hexamethoxyphosphat nach



Ein unkomplexiertes Kaliumion ließe das Methylat nicht am Phosphor koordinieren; erst wenn es komplexiert vorliegt, ist das Phosphoran für MeO^- die stärkere Säure.

II. Beschreibung des Dicyanphosphids

In Gegenwart des lediglich mit THF solvatisierten Natriumions ist Dicyanphosphid nicht stabil (s. I. 5.). Erst wenn das Natriumion als Kronenetherkomplex vorliegt, läßt sich Dicyanphosphid als [18]Krone-6-Natriumsalz isolieren. Es ist ein farbloser, gut kristallisierender Feststoff. Er löst sich in THF, Acetonitril, Chloroform und Schwefelkohlenstoff durchweg gut. Schwerlöslich ist das Salz dagegen in Ether und Tetrachlorkohlenstoff. Das Salz ist bei RT haltbar.

Auch mit Phosphamethincyanin-Kationen (s. III. 3. 1.), $[18-6]K^{+*})$ (s. V. 6.) und $(Ph_3P)_2CH^+$ (s. V. 11.) ist Dicyanphosphid stabil und kristallisierbar.

II. 1. ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektrum

Die ^{31}P -Signale des dreifach koordinierten Phosphors mit elektronegativen Substituenten sind relativ zum H_3PO_4 -Standard zu tiefem Feld verschoben, und zwar im allgemeinen umso tiefer, je elektronegativer der dem Phosphor benachbarte Bindungspartner ist (Ausnahme : PF_3):

	PF_3	$P(OMe)_3$	$P(NMe_2)_3$	$P(CMe_3)_3$
$\delta^{31}P$	97.0	140.5	122.4	61.9
	PCl_3	$P(SMe)_3$	$P(PMe_2)_3$	$P(SiMe_3)_3$
$\delta^{31}P$	219.4	124.3	-	-251

Aufgrund der Elektronegativität der Cyangruppe

*) Bei einem von Wilkie und Parry²⁶ dargestellten " $KP(CN)_4$ " $[P(CN)_4]^-$ ist nur als Intermediat bekannt, s. V. 11.] handelt es sich um $KP(CN)_2$. Dieses Salz ist offenbar stabiler als die entsprechende Natriumverbindung 11, da die Autoren ein IR-Spektrum erhalten konnten.

($\chi_{\text{CN}} = 3.17^{27}$; zum Vergleich $\chi_{\text{N}} = 3.07$, $\chi_{\text{O}} = 3.50$) sollte man das Signal des Phosphortricyanids also im Tieffeldbereich erwarten. Durch die magnetische Anisotropie der Cyangruppen wird der Phosphor aber so stark abgeschirmt, daß sein Signal zu hohem Feld ($\delta^{31}\text{P} = -141.0$) verschoben ist.

Die Eliminierung einer Cyangruppe aus der Phosphortricyanidmolekel verringert diesen Effekt um etwa ein Drittel, die Abschirmung nimmt aber zu, was als Folge der nun erhöhten Ladungsdichte am Phosphor verstanden werden kann^{*)}:



Tauscht man ein acetylenisches Proton gegen die Methylgruppe aus, wird der substituierte sp-Kohlenstoff um etwa 7 ppm entschirmt²⁸. In dieser Größenordnung liegt auch die gleichsinnige Resonanzverschiebung für den Cyankohlenstoff beim Übergang von Blausäure auf Acetonitril. Ersetzt man die Methylgruppe durch Substituenten R mit zunehmendem +I-Effekt, so verschiebt sich die Cyankohlenstoffresonanz weiter zu tiefem Feld und erreicht mit R = freies Elektronenpaar ihre tiefste Lage:

	HCN	MeCN	EtCN	i-PrCN	t-BuCN	CN [⊖]
$\delta^{13}\text{C}$	109.3	117.7	120.8	123.7	125.1	168.0
Lit.	29	30	61	61	61	30

*) Beim Übergang von Diphenylphosphan zu den Alkaliphosphiden findet man Verschiebungen zu tiefem Feld, und zwar mit der Größe des Alkalimetalls zunehmend⁵⁹. Verschiebungen zu tiefem als auch zu hohem Feld beobachtet man bei der Bildung von Phosphol-Anionen aus Phenylphospholen und Kalium⁶⁰.

In guter Parallele dazu beobachtet man auch für die Reihe der Phosphorverbindungen $\text{P}(\text{CN})_3$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$ und $\text{P}(\text{CN})_2^-$ eine Verschiebung zu tiefem Feld, die mit einem Anstieg der Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{PC}}$ einhergeht (eigene Messungen):

	$\text{P}(\text{CN})_3$	$\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2^{*)}$	$[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$	$[\text{18-6}]\text{KP}(\text{CN})_2$
$\delta^{13}\text{C}$	111.7	114.8	132.8	132.1
$^1\text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	60.1	66.6	104.9	106.2
Lsgm.	CD_3CN	CDCl_3	CDCl_3	CDCl_3

II. 2. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren von $[\text{18}]\text{Krone-6-NaP}(\text{CN})_2$ 12 und $[\text{18}]\text{Krone-6-KP}(\text{CN})_2$ 36 (s. V. 6.) wurden von Verreibungen des jeweiligen Salzes in Nujol/Hostaflon aufgenommen, da KBr-Preßlinge wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit^{**)} Hydrolyseprodukte enthalten könnten. Separiert man die Kronenetherbanden des $[\text{18}]\text{Krone-6-Alkalimetallkomplexes}$, bleiben fünf bzw. vier Banden übrig, die Schwingungen des Dicyanphosphids entsprechen. Tabelle 1 zeigt die jeweiligen Schwingungen von $\text{P}(\text{CN})_3$, $\text{MeP}(\text{CN})_2^{11}$ und $\text{P}(\text{CN})_2^-$ und dem dazu isoelektronischen $\text{S}(\text{CN})_2^{31}$ im Vergleich.

Die wichtigsten IR-Schwingungen weiterer Dicyanphosphide gibt Tabelle 7 (s. IV. 3.1.) wieder.

*) CH_3 : $\delta^{13}\text{C} = 8.2$; $^1\text{J}_{\text{PC}} = 9.3 \text{ Hz}$

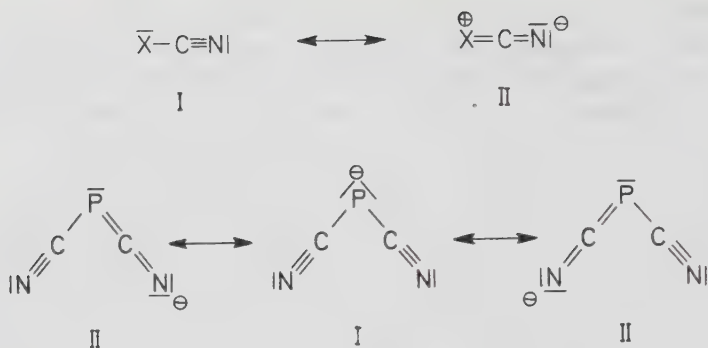
**) Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Dicyanphosphids besteht hinsichtlich einer hydrolytischen Spaltung der P-CN-Bindungen, nicht aber hinsichtlich einer Protonierung zu $\text{HP}(\text{CN})_2$ und anschließendem Zerfall, siehe hierzu III. 1. .

Tabelle 1: Valenzschwingungen von Dicyanphosphid

Schwingung $\nu [\text{cm}^{-1}]$	$\text{P}(\text{CN})_3$	$\text{MeP}(\text{CN})_2$	$\text{P}(\text{CN})_2^\ominus$ [18-6]Na ⁺ [18-6]K ⁺		$\text{S}(\text{CN})_2$
ν_s CN A ₁	2210	2185	2120	2113	2190
ν_{as} CN B ₁	2205		2097	2090	2180
ν_s PC;SC A ₁	578	-	630	634	672
ν_{as} PC;SC B ₁	597	-	616	620	690
	622	-	637	-	-

Daß im IR-Spektrum des Dicyanphosphids sowohl die asymmetrische als auch die symmetrische CN-Schwingung erscheint, belegt die gewinkelte Struktur dieses Moleküls zweifelsfrei.

Goubeau³² beobachtet im IR-Spektrum des Phosphortricyanids an Stelle zwei zu erwartender CN-Valenzschwingungen nur eine bei 2204 cm^{-1} . Bei der eigenen Wiederholung dieser IR-Aufnahme erweist sich die CN-Bande aber als Dublett, entsprechende Auflösung vorausgesetzt. Man beobachtet also tatsächlich die asymmetrische (2205 cm^{-1}) wie die symmetrische (2210 cm^{-1}) CN-Schwingung in einem Abstand von 5 cm^{-1} . Es findet also doch eine, wenn auch minimale, Kopplung der beiden Schwingungen über das schwere Phosphoratom statt³². Im $\text{P}(\text{CN})_2^\ominus$ steigt der Abstand auf 23 cm^{-1} , außerdem ist eine Intensitätszunahme festzustellen. Die Kopplung der beiden CN-Schwingungen über den Phosphor ist damit stärker, die größere Bandenintensität zeigt erhöhte Polarität der CN-Bindung an¹⁰⁸. Verstehen läßt sich dies, wenn man annimmt, daß der PC-Bindung eine höhere Ordnung zukommt als im Phosphortricyanid. Auch die gegenüber dem Phosphortricyanid erhöhten PC- und erniedrigten CN-Frequenzen weisen auf eine stärkere Beteiligung der Grenzformel II hin.



Recht überzeugend hat Goubeau³² die Delokalisierung freier Elektronenpaare in Cyangruppen an X-CN-Systemen belegt. Nicht die Masse des Partners X, sondern Bindungsunterschiede zwischen X und C beeinflussen nach seiner Ansicht in erster Linie die Lage der CN-Frequenz. Die Elektronegativität von X ist verantwortlich dafür, inwieweit sich - so X über freie Elektronenpaare verfügt - Grenzformel II beteiligt.

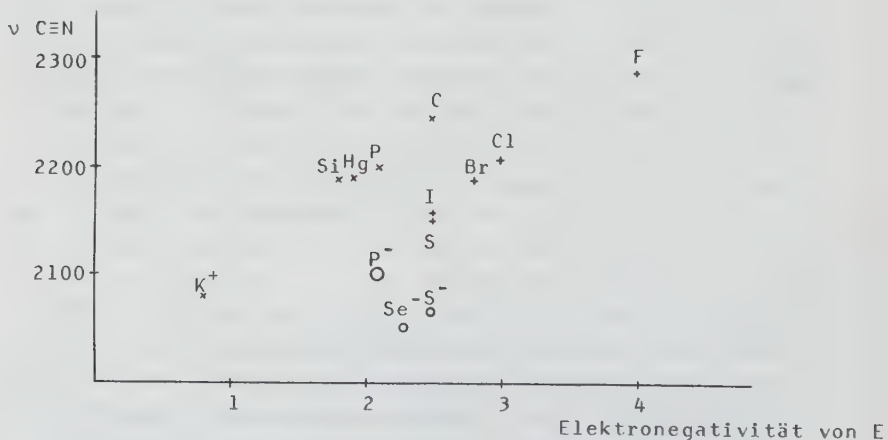


Abb. 1: Gegenüberstellung von ν_{CN} in $\text{E}(\text{CN})_n$ und Elektronegativität χ_E

Die der Goubeauschen Arbeit entnommene Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der CN-Frequenzen von der Elektronegativität und wird dort so kommentiert:

"Der noch stärkere Anteil an II bei den Ionen SCN^- und SeCN^- ist verständlich, weil bei II hier keine Positivierung eintritt, sondern eine Verlagerung der negativen Ionenladung zum Stickstoff. Die Kohlenstoff-, Silicium- und Quecksilbercyanide haben keine freien Elektronenpaare und damit keine Möglichkeit zur Ausbildung der Form II. Sie zeigen die höchsten Werte. Aber auch bei diesen fällt die Frequenz mit abnehmender Elektronegativität in Richtung auf den Wert des Cyanidions (KCN). Interessanterweise liegt nun das Phosphorcyanid auf der gleichen Linie wie die zuletzt genannten und nicht wie zu erwarten in der Reihe Cl^- , $-\text{SR}$, auch nicht dazwischen. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß im Phosphorcyanid das freie Elektronenpaar am Phosphor kaum mehr in die Bindung PC einbezogen wird."

Dagegen ordnet sich das Dicyanphosphid gut unter die Verbindungen mit freiem Elektronenpaar ein (s. Abb. 1).

II. 3. Struktur von Dicyanphosphid

Bei der Reduktion von Phosphortricyanid zu Dicyanphosphid erreicht der ursprünglich dreifach koordinierte Phosphor die verhältnismäßig seltene Koordinationszahl 2.

Phosphorverbindungen dieser Kategorie beanspruchen seit etwa 1961³³ das Interesse der Chemiker. Von Phosphiden des Typs R_2P^- abgesehen ist ihnen das Strukturelement $-\text{P}=\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{NR}$, CR_2) gemeinsam. Bemerkenswert daran ist der "Verstoß" gegen die Doppelbindungsregel³⁴, d.h. die Existenz von $\text{p}_\pi-\text{p}_\pi$ -Doppelbindungen, denen Elemente ab der dritten Periode im allgemeinen ausweichen.

Sind in Phosphiden die Substituenten zur Ladungsübernahme befähigt wie Cyan im Dicyanphosphid, läßt sich auch hier eine Resonanzstruktur mit $\text{p}_\pi-\text{p}_\pi$ -Doppelbindung formulieren (s.u. II. 2. S. 20). Offenbar ist dieser Doppelbindungsanteil auch signifikant, wie die gegenüber $\text{P}(\text{CN})_3$ und $\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$ erniedrigten CN- und erhöhten PC-Schwingungsfrequenzen nahelegen^{32,11} (vgl. Tabelle 1 S. 19). Die röntgenographische

Strukturanalyse^{*)} bringt einen weiteren Beleg dafür.

Struktur des Dicyanphosphid-Ions im Kronenether-Natriumsalz

Aus einer gesättigten Lösung von 12 in THF erhielt man beim Abkühlen Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse.

$\text{NaP}(\text{CN})_2$ kristallisiert mit Kronenether und Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1 : 1 : 1 in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 944.2(2)$, $b = 1638.1(3)$, $c = 815.6(3)$ pm, $\alpha = 90.29(3)$, $\beta = 92.01(3)$, $\gamma = 72.81(2)^\circ$. $V = 1204.4(4) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 1.22$ gcm⁻³.

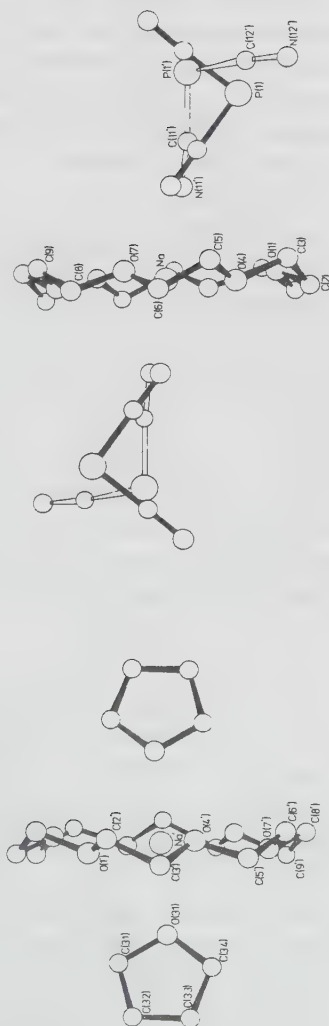
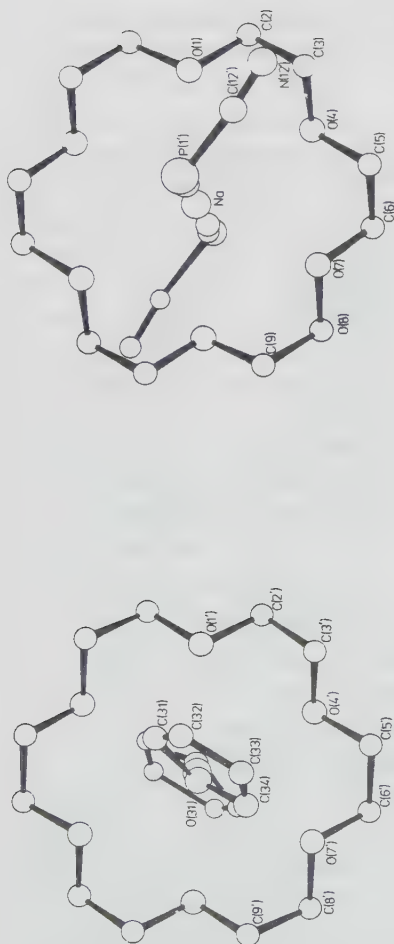
Kristalldaten und Reflexintensitäten wurden an einem Syn-
tex-Diffraktometer P2₁ in θ - 2θ -Betrieb ($3.0 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$)
mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung (71.069 pm) bestimmt.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu $R = 0.083$, $R_w = 0.075$ für 1402 unabhängige Reflexe verfeinert. Das Verfeinerungsmodell ist auf Seite 25 angegeben.

Im Kristallgitter stehen sich vergleichbar große positiv (A) und negativ (B) geladene Einheiten gegenüber (Abb. 2). Sie werden jeweils von einem, auf einem kristallographischen Inversionszentrum (0.5, 0, 0.5 bzw. 0, 0.5, 0.5) befindlichen, kronenether-umringten Natriumkation gebildet, das transständig noch zwei weitere Liganden, nämlich zwei O-koordinierte Tetrahydrofuranmoleküle bzw. zwei N-koordinierte Dicyanphosphid-Ionen aufnimmt^{**)}. Letztere nehmen dabei

*) Diese und alle weiteren Strukturuntersuchungen stammen - wenn nicht durch Literaturangabe auf andere Herkunft verwiesen - von Priv.-Doz. Dr. W.S. Sheldrick, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim.

**) Ein (A)-analoger positiv geladener (sowie ein neutraler) hexagonal-bipyramidaler Na-Komplex kommt in Dibenzo-[18]Krone-6-NaBr $\cdot$ 2H₂O vor, ein (B)-analoger negativ geladener war hingegen bisher nicht bekannt. Vgl. N.A. Bush, M.R. Truter, J. Chem. Soc. B 1971, 1440.



(A)

(B)

Abb. 2: Ansicht der $\{[18]\text{Krone-6-Na}(\text{Tetrahydrofuran})_2\}^{\oplus}$ - (A) und der $\{[18]\text{Krone-6-Na}[\text{P}(\text{CN})_2]_2\}^{\ominus}$ - Einheit (B) senkrecht (oben) sowie parallel zur Kronenether-Ebene (unten)

statistisch mit Besetzungsfaktoren von 0.42 bzw. 0.58(1) zwei verschiedene Lagen ein (siehe Abb. 2 untere Ansicht, (B)). In (A) wie in (B) umgeben die Ligandatome das Na^+ -Ion angenähert in einer (stumpfen, vgl. Bindungslängen Tab. 2) hexagonalen Bipyramide. Infolge der alternierenden Abweichungen des Kronenethersauerstoffs von der mittleren NaO_6 -Ebene (Abweichungen von der besten Ebene: O(1') -16.3, O(4') 16.2, O(7') -16.1; O(1) -17.2, O(4) 17.0, O(7) -17.4 pm) ist sie deutlich zum Skalenoeeder verzerrt, in (B) außerdem durch die Schrägstellung der NP-Achse.

Tabelle 2: Molekülgeometrie von $[\text{18}] \text{Krone-6-NaP}(\text{CN})_2 \cdot \text{THF}$

a) Abstände [pm]:

		Na-N(11)	244(2)
Na'-O(31)	236.4(7)	Na-N(11')	248(2)
Na'-O(1')	271.2(5)	Na-O(1)	277.5(2)
Na'-O(4')	273.9(5)	Na-O(4)	277.9(6)
Na'-O(7')	279.1(4)	Na-O(7)	273.2(7)
C(11)-P(1)	175.7(20)	C(11')-P(1')	175.8(24)
C(11)-N(11)	115.5(26)	C(11')-N(11')	115.6(32)
C(12)-P(1)	172.2(17)	C(12')-P(1')	172.2(18)
C(12)-N(12)	115.5(21)	C(12')-N(12')	115.5(22)

b) Apex-(Na bzw. Na')-Äquator-bzw. Bindungswinkel [°]:

	O(31)	N(11)	N(11')
O(1 bzw. 1')	88.8(2)	81.9(4)	75.0(5)
O(4 bzw. 4')	92.3(2)	87.5(4)	89.6(5)
O(7 bzw. 7')	83.3(2)	84.9(4)	94.0(6)
C(11)-P(1)-O(31)	94.6(9)	C(11')-P(1')-C(12')	95.4(10)
N(11)-C(11)-P(1)	168.6(18)	N(11')-C(11')-P(1')	168.9(21)
N(12)-C(12)-P(1)	175.1(18)	N(12')-C(12')-P(1')	175.1(19)

Die Optimierung aller Bindungsparameter im STO-3G-Verfahren³⁵ ergibt für das $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Ion die Vorhersage eines planaren Molekülgerüsts mit den in Abbildung 3a angegebenen Bin-

dungslängen und -winkeln^{*)}. Die PCN-Einheiten sind leicht nach außen gewinkelt³⁶, wie dies beim isoelektronischen $S(CN)_2$ ³⁷ gefunden wurde. Die berechneten Nettoladungsdichten zeigen, daß die Anionenladung vollständig auf die beiden Cyanreste verteilt ist und der Phosphor davon frei bleibt. Der hohen Population auf N entspricht die (ladungskontrollierte) N-Koordination von $P(CN)_2^-$ an Na^+ in der hier beschriebenen Struktur^{**)}.

Auch SCN^- ist an Alkalimetallionen regelmäßig N-koordiniert, obwohl hier (wieder nach STO-3G) der Schwefel (Nettoladungsdichte -0.40) einen nur wenig geringeren Anteil an der Anionenladung hat als der Stickstoff (-0.45). Die berechnete Struktur wird durch die Röntgen-Strukturanalyse im wesentlichen bestätigt ($P(CN)_2^-$ -Parameter siehe Tabelle 2; wegen der besseren Vergleichbarkeit sind in Abb. 3b die Mittelwerte angegeben). Allerdings sind die ermittelten Werte für das $P(CN)_2^-$ -Ion wegen dessen Fehlordnung mit höheren Standardabweichungen behaftet als normal. Insbesondere wegen Überlappungen der fehlgeordneten Atome C(11) und C(11') bzw. N(11) und N(11') sind die Abstände P(1)-C(11) [P(1')-C(11')] und Na-N(11) [Na-N(11')] sowie die Winkel P(1)-C(11)-N(11) [P(1')-C(11')-N(11')] mit Vorbehalt zu betrachten.

Der Verfeinerung liegt für das fehlgeordnete $P(CN)_2^-$ folgendes Modell zugrunde:

$$\begin{aligned} d[C-N] &= 115.5 \pm 0.1 \text{ pm}, \\ d[P(1)-C(11)] &= d[P(1')-C(11')] \pm 0.1 \text{ pm}, \\ d[P(1)-C(12)] &= d[P(1')-C(12')] \pm 0.1 \text{ pm}, \\ d[C(11) \cdots C(12)] &= d[C(11') \cdots C(12')] \pm 1 \text{ pm}, \\ d[P(1) \cdots N(11)] &= d[P(1') \cdots N(11')] \pm 1 \text{ pm}, \\ d[P(1) \cdots N(12)] &= d[P(1') \cdots N(12')] \pm 1 \text{ pm}. \end{aligned}$$

*) Die Molekülberechnung nach STO-3G wurde an diesem Institut von Dr. J. Kroner durchgeführt.

**) Die Methylierung erfolgt dagegen am Phosphor, vgl. I. 5. S. 13.

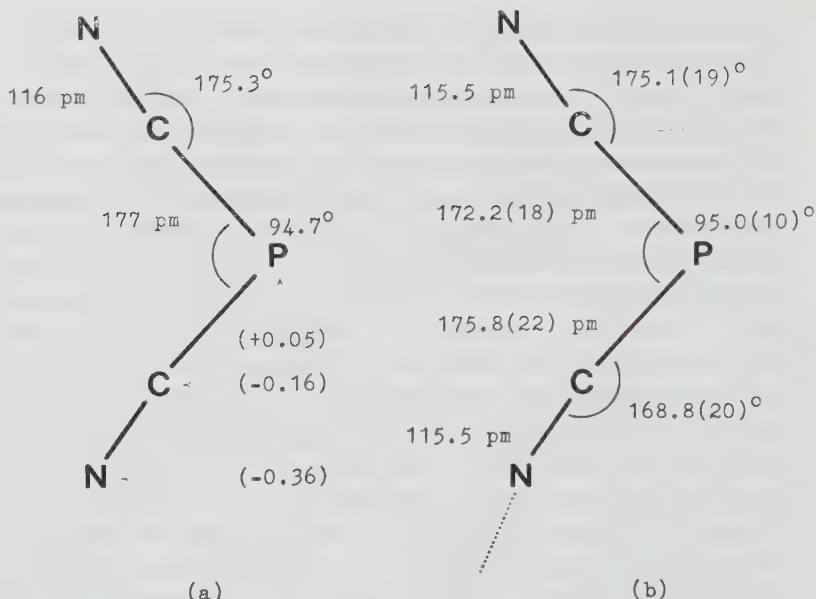


Abb. 3: Bindungslängen und -winkel (sowie Nettoladungsdichten) im Dicyanphosphid-Ion a) berechnet [STO-3G], b) aus der Strukturbestimmung (Mittelwerte nach dem angegebenen Verfeinerungsmodell). In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

Der um durchschnittlich 4 pm größere PC-Abstand in der dem Natrium zugewandten Molekelhälfte läßt sich als Auswirkung der N-Koordination verstehen.

Struktur des Dicyanphosphid-Ions im Kronenether-Kaliumsalz

Einkristalle von [18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid 36 wurden aus 1,2-Dichlorethan erhalten (s. V. 6.). [18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid 36 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 1677.8(4)$, $b = 931.8(2)$, $c = 1282.9(1)$ pm; $V = 2005.5(7) \cdot 10^6$ pm³,

$Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden an einem Syntex-Diffraktometer P2₁ in θ - 2θ -Betrieb ($3.5 \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$, Cu-K α) gesammelt. Es wurden 1893 Reflexe gemessen. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 32.11 \text{ cm}^{-1}$] angebracht. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Synthesen gelöst und zu $R = 0.064$, $R_w = 0.061$ verfeinert.

[18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid 36 kristallisiert lösungsmittelfrei. Wie in 12 findet man auch hier das (Kalium) Kation achtfach koordiniert. In etwa senkrecht zu beiden Seiten der mittleren KO_6 -Ebene fixiert es jeweils einen Stickstoff eines Dicyanphosphid-Anions. Der O_6 -Sechsring des Kronenethers wird dadurch zur wieder auf das Skalenoeder hin verzerrten hexagonalen Bipyramide ergänzt (siehe Abb. 4). Aus dieser Anordnung folgt zwangsläufig, daß jedes Dicyanphosphid-Anion an zwei [18]Krone-6-Kaliumkomplexen koordiniert, sie verbrückt (siehe Abb. 5).

Tabelle 3: Molekülgeometrie von [18]Krone-6-KP(CN)₂

a) Abstände [pm]:			
K-O(1)	281.6(6)	C(19)-P	169.1(10)
K-O(4)	282.0(6)	C(19)-N(19)	114.7(15)
K-O(7)	278.2(7)	C(20)-P	166.5(11)
K-O(10)	280.2(6)	C(20)-N(20)	113.5(16)
K-O(13)	279.6(6)		
K-O(16)	282.5(6)		
b) Apex-(K)-Äquator-bzw. Bindungswinkel [°]:			
	N(19)		
O(1)	103.0(2)	C(19)-P-C(20)	95.2(6)
O(4)	93.3(3)	N(19)-C(19)-P	174.5(11)
O(7)	95.0(3)	N(20)-C(20)-P	171.1(11)
O(10)	78.4(3)		
O(13)	81.3(3)		
O(16)	81.9(2)		

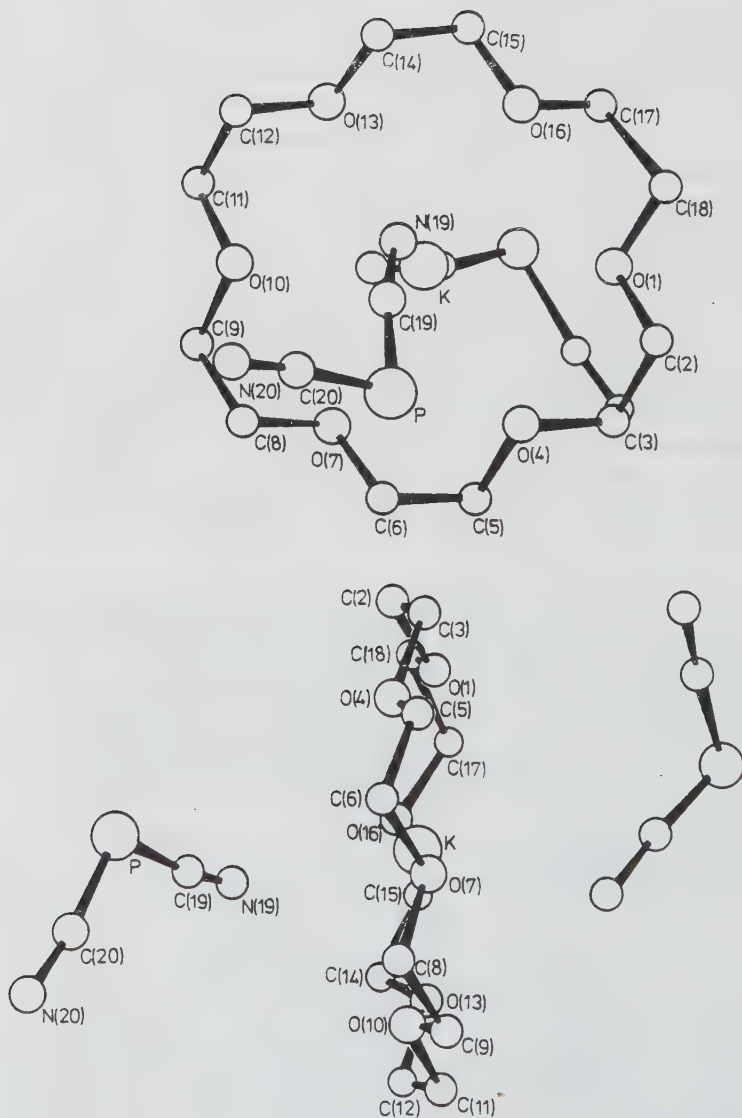


Abb. 4: $[18]\text{Krone-6-K P(CN)}_2 \cdot 36$ im Kristall

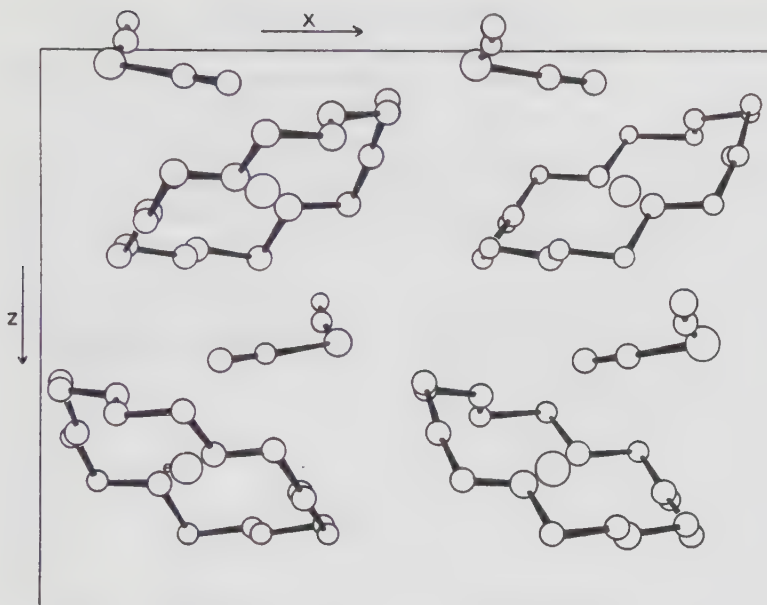


Abb. 5: Elementarzelle von [18]Krone-6-KP(CN)₂

Erstaunlich kurz sind die PC-Bindungen mit 166.5(11) bzw. 169.1(10) pm, besonders weil auch die gefundenen CN-Abstände recht kurz sind.

Tabelle 4 zeigt die wichtigsten Strukturparameter von P(CN)₃³⁸ und P(CN)₂⁻ im Vergleich.

Tabelle 4: Strukturparameter von P(CN)₃³⁸ und P(CN)₂⁻

	P(CN) ₃ ³⁸	P(CN) ₂ ⁻	
		<u>12</u> ^{*)}	<u>36</u>
CPC [°]	93.5	95.0	95.2
PCN [°]	171.6	168.8, 175.1	174.5, 171.1
d PC [pm]	178.8	175.8, 172.2	169.1, 166.5
d CN [pm]	114.9	115.5	114.7, 113.5

*) Vgl. S. 25 (Verfeinerungsmodell) und Abb. 3b auf S. 26.

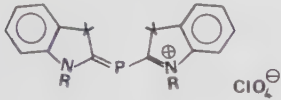
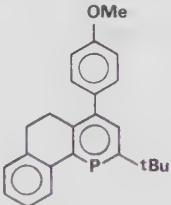
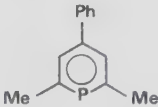
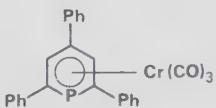
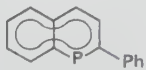
Auffallend ist die Winkelaufweitung im $\text{P}(\text{CN})_2^-$, wo nach dem VSEPR-Modell^{*)} eigentlich eine Verengung zu erwarten wäre aufgrund der Abstoßung des neu hinzugekommenen freien Elektronenpaares. Diese CPC-Spreizung kann als weiterer Beleg für eine Ladungsübernahme durch die Cyangruppen gewertet werden.

Erwartungsgemäß fallen die PC-Bindungen gegenüber $\text{P}(\text{CN})_3$ kürzer aus, womit ihnen auch eine höhere Bindungsordnung zukommt. Mit Werten zwischen 166.5 und 175.8 pm liegen sie in dem Bereich anderer PC-Strukturelemente in Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor. In Tabelle 5 sind die in der Literatur bekannten, strukturell untersuchten Verbindungen dieses Typs zusammengestellt^{**)} .

*) "Wenn bindende Elektronenpaare durch einsame Elektronenpaare ersetzt werden, wird der Winkel zwischen den bindenden Paaren, d.h. zwischen den Bindungen, kleiner."
R.J. Gillespie, Angew. Chem. 79, S. 889 (1967)

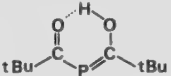
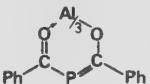
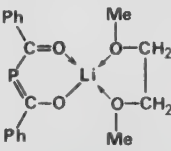
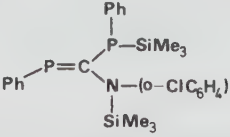
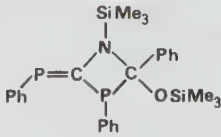
**) In Kapitel IV werden mit den Cyanphosphinidenen zwei weitere Verbindungen vorgestellt, die zweifach koordinierten Phosphor enthalten.

Tabelle 5: PC-Bindungsabstände [pm] und CPC-Bindungswinkel [°] in Verbindungen des zweifach koordinierten Phosphors

Verbindung	d PC [pm]	∠ CPC [°]	Lit.
 Y: S Y: CH=CH	175.4 , 175.7 177 , 181	104.6 100.4	39 40
	175 , 175	103	41
	173.8 , 174.8	102.4	42
	174.2 , 176.2	98.9	43
	173.3	101.1	44
	180.2 , 170.7	101.0	45

Fortsetzung von Tabelle 5 auf S. 32

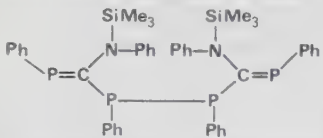
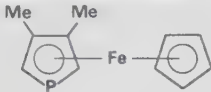
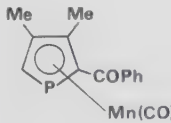
Fortsetzung von Tabelle 5

Verbindung	d PC [pm]	δ CPC [°]	Lit.
$\text{HP}=\text{CH}_2$	167.0	100 ^{*)}	46
	180.1 179.6	97.8 97.5	47
	176.5 - 178.0	100.6 - 101.1	48
$\text{Me}_3\text{SiO}-\text{C}(\text{tBu})=\text{P}=\text{CH}_2-\text{P}=\text{C}(\text{tBu})-\text{OSiMe}_3$	169.5 , 169.4	103.4 , 103.6	49
	181.5 , 179.6	101.8	50
$\text{tBu}_2\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$	168	104.7 ^{**))}	51
	170.2	113.7	51
	172.1	100.9	51

Fortsetzung von Tabelle 5 auf S. 33

*) δ HPC; **) δ PPC

Fortsetzung von Tabelle 4

Verbindung	d PC [pm]	δ CPC [°]	Li ..
	168.6	108.1	51
	175.8 , 176.8	88.4	52 53
	179.3 , 173.7	88.5	53
	174.7 - 177.6	88.2	54

III. Reaktionen des Dicyanphosphids

III. 1. Umsetzungen von Dicyanphosphid mit Säuren

Die Protonierung ist unter zwei Gesichtspunkten interessant: Die bislang bekannten Phosphide MPR_2 mit $\text{R} = \text{H}$ oder organischer Rest sind sehr starke Basen ^{*)}. Welche Basizität zeigt das Dicyanphosphid ($\text{R} = \text{CN}$) im Vergleich zu ihnen?

Sekundäre Phosphane HPR_2 mit $\text{R} =$ elektronegativer Rest, z.B. Halogen, Pseudohalogen, sind bis auf HPF_2 ⁵⁶ unbekannt bzw. instabil ²². Die Protonierung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ würde $\text{HP}(\text{CN})_2$ liefern.

Das System $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2 / \text{NEt}_3\text{HCl}$ zeigt im Phosphorspektrum nur das Signal des Dicyanphosphids. Das Triethylammoniumion NEt_3H^+ kann Dicyanphosphid nicht protonieren, d.h. Triethylamin ($\text{pK}_\text{B} = 3.24$) ist basischer als Dicyanphosphid (Versuch 13).

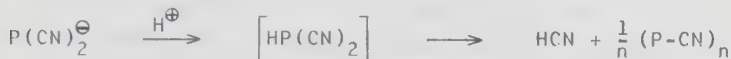
Phenol ($\text{pK}_\text{S} = 10$) ist geringfügig saurer als NEt_3H^+ , kann aber das Dicyanphosphid ebensowenig protonieren. Dies läßt sich dem Phosphorspektrum entnehmen, das nur das $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Signal zeigt. Auch dem ^1H -NMR-Spektrum zufolge hat keine Protonierung stattgefunden (Versuch 14).

Die Reaktion mit Trifluoressigsäure ($\text{pK}_\text{S} = 0.23$) verläuft dem Phosphorspektrum zufolge unter Verbrauch des Dicyanphosphids (Versuch 15). Die ^1H -NMR-Tiefstemperaturspektren weisen kein Dublett aus, das Dicyanphosphan $\text{HP}(\text{CN})_2$ anzei-

*) Unter Bezug auf Methanol als Säurestandard wurden die pK_S -Werte folgender Diorganophosphane bestimmt ⁵⁵:

Phosphan	pK_S
$\text{HP}(\text{tBu})_2$	36.3
$\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	35.7
HPe_2	33.7
HPP_2	21.7

gen würde. Die Protonierung findet sicherlich statt, das entstehende Dicyanphosphan ist aber offensichtlich sehr unbeständig. Es zerfällt vermutlich in Blausäure und das Polyphosphan $(\text{P-CN})_n$:



Im Phosphorspektrum ist allerdings kein Folgeprodukt zu erkennen, d.h. man beobachtet hier keine Phosphorresonanz bei $\delta = -61$, die in I. 5. und I. 6. versuchsweise $(\text{P-CN})_n$ zugeordnet wurde. Siehe hierzu auch die Umsetzung unter III. 3..

Diiodphosphan HPI_2^{22} zeigt ebenfalls geringe Stabilität, läßt sich aber doch spektroskopisch nachweisen.

Gegenüber den bis jetzt bekannten Phosphiden zeigt Dicyanphosphid deutlich geringere Basizität: Aus der Basizitätsabschätzung für P(CN)_2^- und den bekannten pK_S -Werten von Phosphanen⁵⁵ (s.l.S.) ergibt sich ein Basizitätsabfall von mehr als 10 pK_B -Einheiten. Diese vergleichsweise geringe Basizität zeigt sich schon darin, daß die Protonierung durch Wasser nicht möglich ist (Indifferenz gegenüber Phenol!). In dessen besteht Feuchtigkeitsempfindlichkeit hinsichtlich einer hydrolytischen Spaltung der PC-Bindung^{11,14,15,63,64}.

Die Basizität von Dicyanphosphid bestimmt auch sein Verhalten gegenüber CS_2 , s.folgender Abschnitt.

III. 2. Umsetzung von Dicyanphosphid mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff

Dicyanphosphid addiert zwei Mol Schwefel und bildet dabei das Dicyandithiophosphat (Versuch 16):



Der einwertige Phosphor des Dicyanphosphids wird dabei zum fünfwertigen des Dicyandithiophosphats oxidiert. Als

Tetrabutylammoniumsalz wurde das Dicyandithiophosphat bereits von Roesky⁵⁷ dargestellt. Er ging dabei von $P_4O_6S_4$ und Kaliumcyanid aus.

Im IR-Spektrum des erhaltenen Dicyandithiophosphats ist gegenüber den intensiven Banden der PC-Schwingungen ($\nu_s = 725 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} = 570 \text{ cm}^{-1}$) die einzige CN-Schwingung bei 2180 cm^{-1} (es sollten zwei sein) nur gerade noch erkennbar.

Diphenylphosphid reagiert mit Schwefelkohlenstoff bereits bei -50°C unter Bildung von Phosphanodithioformiat⁵⁸:



M: Li, Na, K

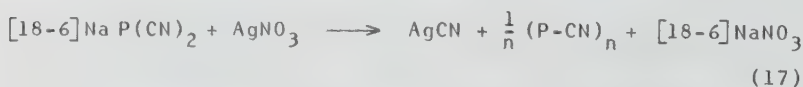
Diese Reaktion geht auch mit sekundären Phosphanen und Base, z.B. wäßriger Kalilauge⁶².

Mit Dicyanphosphid bleibt diese Reaktion aus, wie dem Phosphorspektrum zu entnehmen ist (Versuch 17). Auch hierin kommt die gegenüber Diorganophosphiden geringere Basizität des Dicyanphosphids zum Ausdruck (vgl. vorausgehenden Abschnitt).

III. 3. Umsetzung von Dicyanphosphid mit $AgNO_3$

Pseudohalogenid-Ionen bilden mit Ag^+ schwerlösliche Silbersalze. Entsprechend seiner postulierten Pseudohalogenid-ähnlichkeit würde man erwarten, daß Dicyanphosphid ein $AgP(CN)_2$ bildet.

Die Umsetzung von [18]Krone-6- $NaP(CN)_2$ 12 in Acetonitril mit der äquimolaren Menge $AgNO_3$ im gleichen Lösungsmittel bei -30°C liefert aber $AgCN$ (Versuch 18).

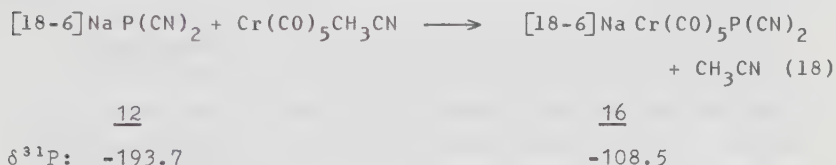


Nach der formalen Betrachtung auf S. 3 kann man $P(CN)_2^-$ als ein mit CN^- komplexiertes (stabilisiertes) Cyanphosphiniden auffassen. In Gegenwart von Ag^+ wird diesem CN^- wieder entzogen. Das formal übrig bleibende PCN könnte zu

(PCN)_n oligomerisieren wie unter I. 5. angenommen, allerdings stimmt die dort angegebene ³¹P-NMR-Verschiebung mit keiner der hier gefundenen überein, so daß auch an eine Weiterreaktion mit dem NO₃⁻ zu denken ist.

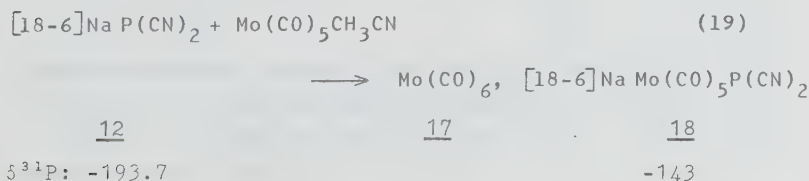
III. 4. Umsetzung von Dicyanphosphid mit Chrom-, Molybdän- und Wolframpentacarbonylacetonitril

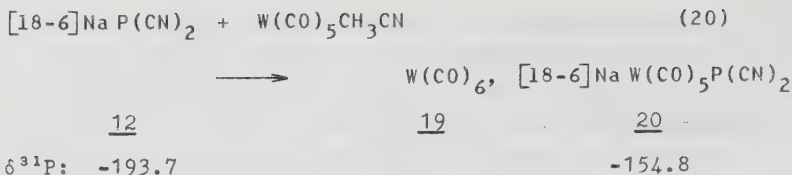
Setzt man [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid 12 äquimolar mit Chrompentacarbonylacetonitril in Methylenchlorid um, entsteht [18]Krone-6-Natrium-dicyanphosphidopentacarbonylchromat(0) 16 (Versuch 19).



16 bildet luftstabile hellgelbe Kristalle. Die starke Koordinationsverschiebung $\Delta^{31}P$ des Dicyanphosphids zu tiefem Feld spricht eindeutig dafür, daß der ambidente Ligand nicht N- sondern P-koordiniert ist. Damit bestätigt sich die Erwartung, daß Dicyanphosphid mit der weichen Donorfunktion P am weichen Komplexzentrum ^OCr ankuppelt.

Wird [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid 12 äquimolar mit Molybdän- bzw. Wolframpentacarbonylacetonitril in Methylenchlorid umgesetzt, isoliert man Molybdänhexacarbonyl 17 mit ca. 16 % [18]Krone-6-Natrium-dicyanphosphidopentacarbonylmolybdat(0) 18 bzw. Wolframhexacarbonyl 19 mit ca. 11 % [18]Krone-6-Natrium-dicyanphosphidopentacarbonylwolframat(0) 20 (Versuch 20).





Das ^{31}P -NMR-Signal von 20 zeigt Dublettsatelliten aufgrund der Kopplung mit ^{183}W ($I = \frac{1}{2}$; 14.4% natürliches Vorkommen). Damit ist gesichert, daß Dicyanphosphid auch im Wolframkomplex über den Phosphor koordiniert. $^1J(^{31}P-^{183}W)$ ist mit 102.5 Hz deutlich kleiner als in $R_3PW(CO)_5$ -Komplexen, wo man Kopplungen zwischen 142.7 und 485 Hz beobachtet^{69, 70, 71}.

Nach Verkade^{70, 72} steht die Größe dieser Kopplung in Beziehung zur Elektronegativität X der Reste R am Phosphor. Mit zunehmendem Elektronenzug von R nimmt der s-Charakter in den R-P-Bindungen ab und steigt in der Bindung zum elektropositivsten Bindungspartner, dem $W(CO)_5$ -Rest, an. Da der s-Anteil die Größe einer Kopplung bestimmt, wächst $^1J(^{31}P-^{183}W)$ mit der Elektronegativität von R in R_3P . Aus Tabelle 6 ist dieser Zusammenhang ersichtlich.

Ein Rückschluß von der Größe der Kopplung $^1J(^{31}P-^{183}W)$ in $W(CO)_5P(CN)_2$ auf den s-Anteil in der Donorbindung wird hier aber nicht versucht. Er ist auch nicht unbedingt notwendig, da ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Basizität des P-Liganden und der $^1J(^{31}P-^{183}W)$ -Kopplung erkennbar ist und sich diese Verknüpfung unabhängig von formaler Oxidationsstufe, Koordinationszahl und Hybridisierung von P angeben läßt: Mit zunehmender Basizität des P-Liganden wird die Kopplung $^1J(^{31}P-^{183}W)$ kleiner. Da $P(CN)_2$ sicher basischer ist als Phosphane, sollte die Kopplung kleiner sein als in $R_3PW(CO)_5$ -Komplexen. Der gefundene Wert entspricht dieser Vorstellung. Siehe hierzu wieder Tabelle 6 auf S. 39.

Die bei der Komplexbildung auftretende Koordinationsverschiebung $\Delta^{31}P = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$ ist in allen Fällen positiv. Dies wurde auch für den Komplex $[H_2NC_5H_{10}]\{(CO)_5MoP[P(O)(OEt)_2]_2\}$ gefunden⁷³. Von Trihalo-

genphosphan-metallpentacarbonylen $X_3PM(CO)_5$ ($X \neq F$) abgesehen zeigen $F_3PM(CO)_5$ - und $R_3PM(CO)_5$ -Komplexe gleichfalls positive Koordinationsverschiebungen ^{74, 75}.

Tabelle 6: Kopplungskonstanten $^1J(^{31}P-^{183}W)$ und Elektronegativität χ von R in $R_3PW(CO)_5$ -Komplexen *)

R_3P	χ^{76}	$^1J(^{31}P-^{183}W)$	Lit.
F_3P	4.0	485	70
$(PhO)_3P$	3.5	411	77
$C_5H_{11}C(CH_2O)_3P$	3.5	393	70
$(Me_2N)_3P$	3.0	297	77
$C_5H_{11}C(CH_2N)_3P$	3.0	318	70
Ph_3P	2.5	280	70
$C_5H_{11}C(CH_2S)_3P$	2.5	276	70
Bu_3P	2.5	200	70
$(Me_3Ge)_3P$	1.8	162.5	71
$(Me_3Si)_3P$	1.8	150.9	71
$(Me_3Sn)_3P$	1.8	142.7	71
$(CN)_2P^\ominus$	2.5	102.5	

Die Verschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz zu tiefem Feld steht darüber hinaus damit in Einklang, daß sie für alle anderen $P(CN)_2$ -Verbindungen mit dreifach koordiniertem Phosphor ebenfalls bei tieferem Feld liegt. $\Delta^{31}P$ nimmt in der Reihe 16, 18, 20 ab. Dem entsprechend findet man bei den Komplexen $\eta-C_5H_5(CO)_3MPCl_2$ mit $M = Cr, Mo, W$ ²³ einen gleichlaufenden Gang in der Tieffeldverschiebung, siehe Tabelle 7.

*) Gemeint ist die Elektronegativität χ des P-gebundenen Atoms ⁷⁶.

Tabelle 7: ^{31}P -NMR-Verschiebungen von $\text{XP}(\text{CN})_2^-$ und XPCl_2^-

Verbindungen

X	$\delta^{31}\text{P} [\text{XP}(\text{CN})_2^-]$	Lit.	$\delta^{31}\text{P} [\text{XPCl}_2^-]$	Lit.
$\ominus$	-193.7	s.S. 13		
$\text{W}(\text{CO})_5^\ominus$	-154.8	s.S. 38	362	23
$\text{Mo}(\text{CO})_5^\ominus$	-143	s.S. 37	393	23
CN	-141.0	s.S. 17		
$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	-120.0	s.S. 15		
I	-115.8	78		
$\text{Cr}(\text{CO})_5^\ominus$	-108.5	s.S. 37	421	23
CH_3	- 82.2	s.S. 6		
CF_3	- 80.1	79		
Ph	- 75.6	15		
Br	- 64.2	78		
C_2H_5	- 59.7	s.S. 8		
PhS	- 42.2	s.S. 10		
Cl	- 33.5	78		
Me_2N	- 5.3	s.S. 9		
neo- C_5H_{11}	22.3	63		

Die Entschirmung des Phosphors bei der Koordination entsteht aus der Überlagerung von Ladungsabfluß durch σ -Bindung und Ladungszufluß durch π -Rückbindung. Nimmt man an, daß das Metall in erster Linie die CO-Liganden mit ihrem ausgeprägten π -Akzeptorvermögen zur Rückbindung heranzieht, wird die Koordinationsverschiebung $\Delta^{31}\text{P}$ zum Maß der Ladungsübertragung auf das Übergangsmetall, mithin für die Stärke der σ -Bindung. Nach dieser Betrachtungsweise ist für die $\text{M}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Komplexe die Stabilitätsabstufung 16(Cr) > 18(Mo) > 20(W) zu erwarten *). Dementsprechend wird in Lösung eine in dieser

*) s. Fußnote auf S. 41

Reihenfolge zunehmende Gleichgewichtskonzentration des instabilen weil koordinativ ungesättigten Metallpentacarbonylrestes $M(CO)_5$ ^{80, 81, 82, 83, 84, 85, 86} vorliegen:



Die hauptsächliche Bildung von Hexacarbonyl bei $M = Mo$ und W kann demnach so verstanden werden, daß hier aufgrund der höheren Konzentration der Zerfall von $M(CO)_5$ schneller ist als bei $M = Cr$.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Substanzgemische 17/18 und 19/20 können nicht in ihre Anteile separiert werden.

Das IR-Spektrum von 16 zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden der oktaedrisch konfigurierten Pentacarbonylverbindungen $LM(CO)_5$ und $LM(CO)_5^-$ mit gestörter C_{4v} -Symmetrie. Bezeichnend dafür ist die mit geringer Intensität erscheinende B_1 -Bande (bei 1970 cm^{-1} , THF), die bei idealer C_{4v} -Symmetrie IR-inaktiv bleibt⁸⁷. Sie ist im für Pentacarbonylverbindungen typischen Muster der CO-Absorptionsbanden deutlich neben der E-Bande (1930 cm^{-1} , THF) zu erkennen.

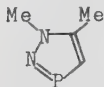
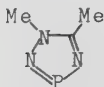
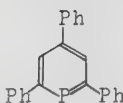
¹³C-NMR-Spektrum von 16

Die P-Koordination des Dicyanphosphids in 16 geht auch klar aus den ¹³C-NMR-Signalen der CO-Liganden hervor. Sie erscheinen im Spektrum als Dubletts, was eine Kopplung des Phosphors mit den CO-Kohlenstoffen über das Chromzentrum voraussetzt. Aufgrund der Intensitätsverhältnisse läßt sich das bei $\delta = 218.0$ zentrierte Dublett mit $^2J_{PC} = 2.8\text{ Hz}$ der

*) Malisch und Alsmann²³ finden für die Stabilität der Komplexe $n-C_5H_5(CO)_3MPCl_2$ die Reihenfolge $Cr > W > Mo$.

cis-, das bei $\delta = 215.9$ Hz zentrierte Dublett mit $^2J_{PC} = 5.9$ Hz der trans- ^{31}P - ^{13}C -Kopplung zuordnen. In $R_3PCr(CO)_5$ -Komplexen sind umgekehrt die trans- ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen mit 0 - 8 Hz kleiner als die cis- ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen, die sich zwischen 13.5 und 21 Hz bewegen; die trans-CO-Gruppen kommen durchweg bei tieferem Feld⁸⁸.

Tabelle 8: νCO -Frequenzen und ^{13}C -NMR-Daten von $LCr(CO)_5$ -Komplexen

L	νCO [cm^{-1}]		trans CO	cis CO	Lit.
	$A_1^{(2)}$	E	$\delta^{13}C, ^2J_{PC}$	$\delta^{13}C, ^2J_{PC}$	
$(PhO)_3P$	2080	1960	218.2, 0	213.8, 20	88
	2076	1964	220.5, 3.6	214.4, 18.2	89
	2072	1942	-	-	89
	2072	1959	-	-	75
Ph_3P	2070	1944	221.3, 7	216.5, 13.5	88
$(tBu)_3P$	2062	1918	221.1, 8	217.3, 14.5	88
$(CN)_2P^\ominus$	2053	1930	215.9, 5.9	218.0, 2.8	

L	νCO [cm^{-1}]		$LMo(CO)_5$	Lit.
	$A_1^{(2)}$	E		
$[(EtO)_2P^O]_2P^\ominus$	2058	1934		73

Donorcharakter von Dicyanphosphid

Aus den Frequenzlagen der CO-Valenzschwingungsbanden von $\text{LM}(\text{CO})_5$ -Komplexen kann auf die Donorqualität von L geschlossen werden⁸⁹. Voraussetzen muß man hier allerdings eine geringe Einflußnahme des Lösungsmittels auf νCO , da nur dann ein Vergleich möglich ist. In Tabelle 8 sind CO-Valenzfrequenzen und $\text{CO-}^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von 16 denen anderer $\text{LCr}(\text{CO})_5$ -Komplexe gegenübergestellt. $[(\text{EtO})_2(\text{O})\text{P}]_2\text{PMo}(\text{CO})_5^{73}$ ist mit in Tabelle 8 aufgenommen, obschon als Mo-Komplex nur bedingt vergleichbar.

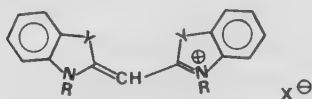
Der Vergleich der νCO -Frequenzen zeigt, daß $\text{P}(\text{CN})_2^-$ bessere Donorqualität besitzt als Triphenylphosphit, Di- und Triazaphosphole und Triphenylphosphorin. Es übertrifft darin sogar noch Triphenylphosphan. Erst $\text{Tris}(\text{t-butyl})\text{phosphan}$ erweist sich als vergleichbarer Donor.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten legen die Vermutung nahe, daß ab einer gewissen Basenstärke des P-Liganden die cis-CO-Gruppen bei tieferem Feld kommen als die trans-CO-Gruppe und $^2J_{\text{PC-trans}} > ^2J_{\text{PC-cis}}$ wird (s. Tabelle 8). Zu einer Klärung bedarf es der $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten weiterer $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_2^-$ -Komplexe.

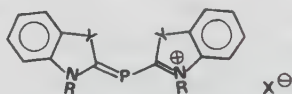
IV. Cyanphosphinidene

IV. 1. Cyanphosphinidenheterocyclen als Bindeglieder zwischen den Phosphamethincyaninen und Dicyanphosphid

Wie schon in Abschnitt II. 3. erwähnt hatte die Verbindung $\text{Me}_3\text{P}=\text{P}-\text{CF}_3$ ³³ eine Reihe weiterer $\sigma^2\text{P}$ -Verbindungen im Gefolge. Dimroth und Hoffman gingen davon aus, daß sich in Methincyaninfarbstoffen die Methingruppe CH unter Installation einer $\text{PC}(3\text{p}-2\text{p})\pi$ -Doppelbindung durch P substituieren ließe:



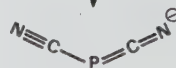
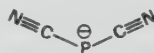
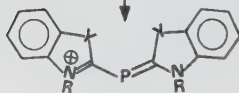
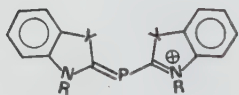
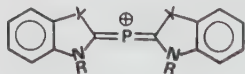
Methincyanin



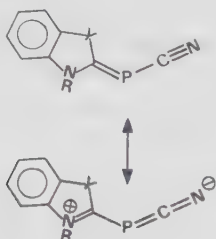
Phosphamethincyanin

Tatsächlich ist dies möglich, wie die Darstellung einer Reihe von Phosphamethincyaninen^{65,66} zeigt.

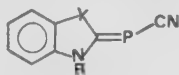
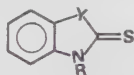
Während sich in den Formeln, in denen die Ionenladung auf dem Phosphor lokalisiert wäre, die Phosphamethincyanin-Kationen und das Dicyanphosphid-Anion gegensätzlich, nämlich als positiver (Phosphenium-) und negativer (Phosphid-) Grenzfall des zweifach koordinierten Phosphors gegenüberstehen, wird mit der Verteilung der Ladung auf die Liganden ihre Vergleichbarkeit deutlich:



In diesem Sinne sollten sich die beiden Ionen auch hälftig zu einer Neutralverbindung kombinieren lassen:



Die Neutralverbindung stellt ein Cyanphosphiniden vor. Nach dem Cyanverschiebungssatz(s.S. 2) repräsentiert die Gruppierung PCN den Schwefel. In diesem Sinne sind die Cyanphosphinidene Analoga von Thionoverbindungen.



IV . 2. Darstellung durch Reduktion der kationischen Dicyanphosphano-heterocyclen

Für die Darstellung bietet sich zunächst in Anlehnung an die Dicyanphosphid-Darstellung die reduktive Abspaltung einer Cyangruppe aus einem dicyanphosphano-substituierten kationischen Heterocyclen an:

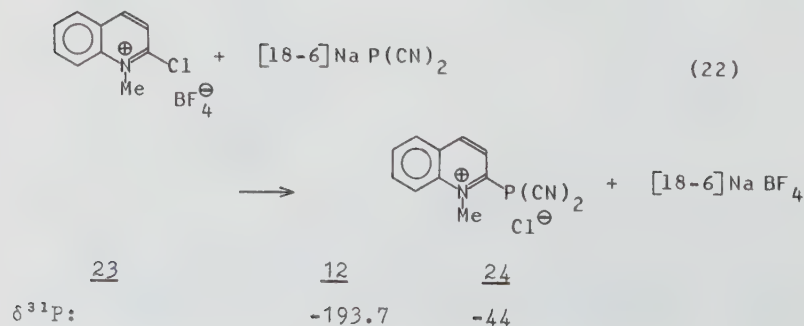
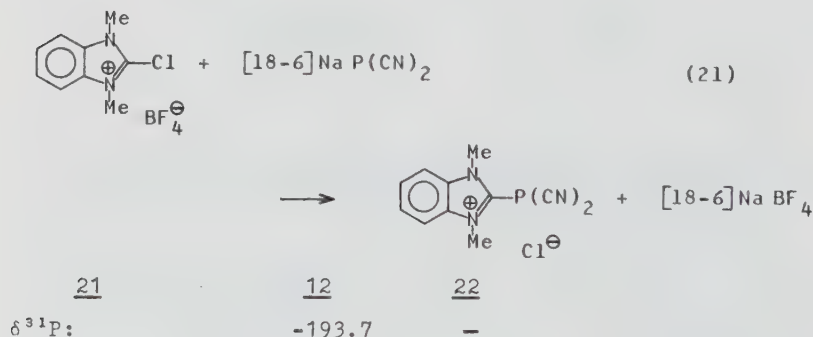


IV. 2.1. Ausgangsverbindungen

Eine generelle Darstellungsweise von PCN-Verbindungen besteht in der Umsetzung der entsprechenden PX-Verbindungen

(X = Halogen) mit AgCN^{15} . Da Dihalogenphosphano-heterocyclen des Typs Het^+-PX_2 nicht bekannt sind, bringt sie in diesem speziellen Fall nicht weiter. Andererseits kann mithilfe des nun zur Verfügung stehenden P(CN)_2^- die P(CN)_2 -Gruppe als Ganzes eingeführt werden durch Substitution an den heterocyclischen Quartärsalzen $\text{Het}^+-\text{Cl BF}_4^-$, welche durch Methylierung der entsprechenden 2-Chlorheterocyclen mit $\text{HC(OMe)}_2^+ \text{BF}_4^-$ zugänglich sind^{66,67}.

Wird [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid 12 in Acetonitril äquimolar mit 1,3-Dimethyl-2-chlorbenzimidazolium- bzw. 1-Methyl-2-chlorchinolinium-tetrafluorborat 21 bzw. 23 in Acetonitril bei RT versetzt, so erhält man in guter Ausbeute die Chloride der 2-Dicyanphosphano-heterocyclen 22 und 24. Sie sind im verwendeten Solvens nur schwer bzw. mäßig löslich und fallen als zinnoberroter bzw. grüngelber Feststoff rasch aus (Versuch 21,22).



Anstelle von [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid kann auch Triethylammonium-dicyanphosphid 13 verwendet werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß Darstellung und Umsetzung des Phosphids zwischen -20° und -30°C erfolgen, da $\text{NEt}_3\text{HP}(\text{CN})_2$ bei höheren Temperaturen nicht beständig ist (s. I. 6.) (Versuch 23).

22 ist übrigens auch in allen anderen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich, so daß sich seine ^{31}P -NMR-Verschiebung im Gegensatz zu der von 24 ($\delta = -44$) nicht angeben läßt.

Für quaternisierte N-Heterocyclen wird die ionische Form auch dann angenommen, wenn sie durch Koordination des Anions in 2-Stellung zugunsten der kovalenten aufgegeben werden könnte. Angesichts der Absorption im sichtbaren Bereich kommt sie auch als Konstitution der 2-Dicyanphosphano-heterocyclen-chloride in Frage; eine Koordination des Chlorids in 2-Stellung würde zum Verlust des mesomeren heterocyclischen π -Systems und damit des Chromophors >C=N^+ führen. Ob die Farbigkeit von 22 und 24 gegenüber 21 und 23 damit zusammenhängt, daß der $\text{P}(\text{CN})_2$ -Phosphor am Kohlenstoff mit seinem freien Elektronenpaar in Konjugation zum mesomeren π -Elektronensystem steht, bleibt ungeklärt. In Anbetracht der hohen Inversionsbarriere an $\text{P}(\text{III})$ ⁶⁸ ist seine Einebnung nicht anzunehmen. Allerdings besitzt er im Heterocyclen einen kationischen Substituenten, der diese Energie absenken könnte.

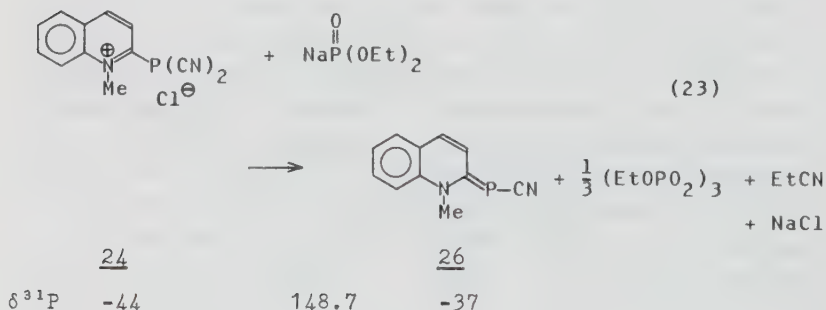
IV. 2.2. Reduktion

Die reduktive Eliminierung einer Cyangruppe aus Phosphor-tricyanid ist mit Hilfe der weichen Base Diethylphosphit $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ möglich. Es erschien daher angebracht, die CN-Eliminierung aus den Chloriden der 2-Dicyanphosphano-heterocyclen 22 und 24 mit derselben Base zu versuchen.

Wird 22 äquimolar in einer Natriumdiethylphosphit-Lösung suspendiert und bei RT gerührt, läßt sich aus der filtrierten und eingeengten Lösung das angestrebte 2-Cyanphosphiniden-1,3-dimethylbenzimidazolin 25 als eine gelbe Substanz

isolieren (Versuch 24). Sie weist sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein Hochfeldsignal bei $\delta = -133$ aus. Die Mutterlauge zeigt neben diesem Signal zwei weitere bei $\delta = -14$ und -21 , wobei letzteres von NC-P(O)(OEt)_2 4, ersteres vermutlich von Ethylcyclotriphosphat²⁵ (s. I. 6.) herrührt. Alle diese Produkte lassen sich auf ein Addukt zurückführen, das sowohl 1,1- (entsprechend der Reaktion 13 in Schema 2 auf S. 7) als auch 1,3-Eliminierung (entsprechend der Reaktionsfolge 2, 6, 8 in Schema 2) erleidet (s. Schema 4 auf S. 49).

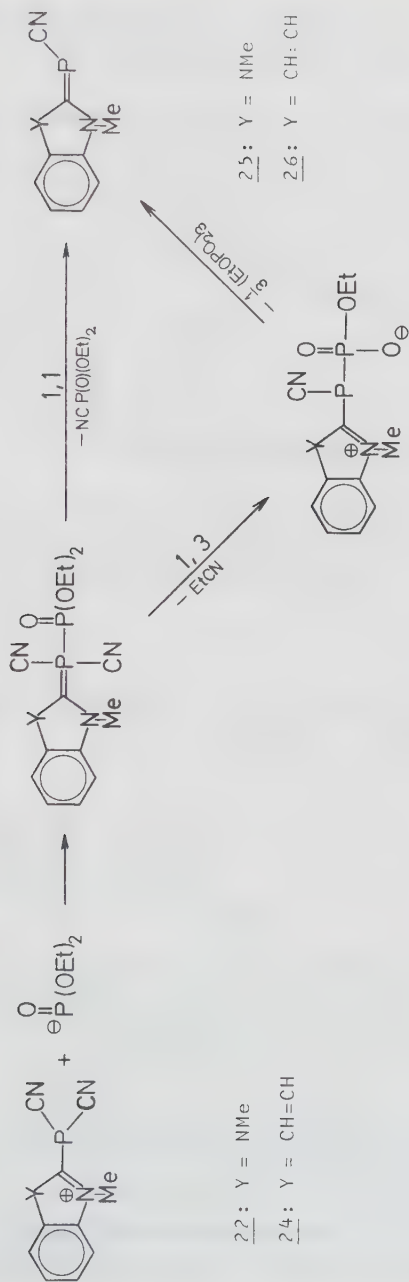
Mit Natriumdiethylphosphit gelingt auch der Abbau von 1-Methyl-2-cyanphosphanochinolin-chlorid 24 zu 2-Cyanphosphiniden-1-methylchinolin 26 (Versuch 25). Allerdings läßt sich hier kein Cyanphosphat 4, dafür aber wieder die als Ethylcyclotriphosphat angenommene Verbindung mit $\delta = -14$ nachweisen.



Vermutlich verläuft der Abbau von 24 über die in Schema 4 skizzierte 1,3-Eliminierung. Vergleiche hierzu wieder Reaktionsfolge 2, 6, 8 in Schema 2 auf S. 7.

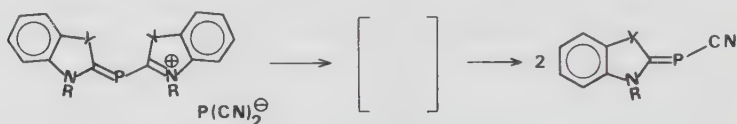
26 ist bei dieser Darstellungsweise nicht rein erhältlich.

Scheme 4



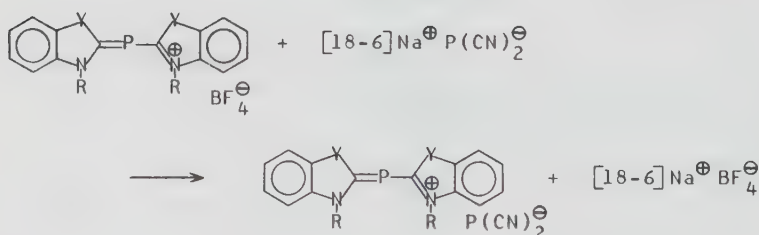
IV. 3. Darstellung durch Komproportionierung von Phosphamethincyanin-dicyanphosphiden

Als zweiter Darstellungsweg bietet sich im Sinne der formalen Betrachtung in IV. 1. S. 44, 45 die Komproportionierung von Phosphamethincyanin-dicyanphosphiden an:



IV. 3. 1. Ausgangsverbindungen

Phosphamethincyanin-dicyanphosphide sind in jedem Falle in einer doppelten Umsetzung von Phosphamethincyanin-tetrafluoroborat mit [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid darstellbar:



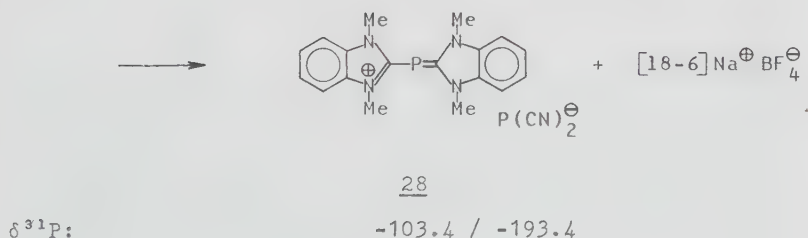
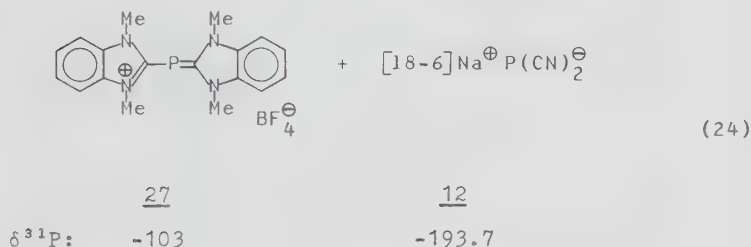
Unbefriedigend bleibt diese Darstellungsweise allerdings da, wo die interessierende Ionenkombination Phosphamethincyanin-kation / Dicyanphosphid-anion nicht die schwerstlösliche der vier möglichen Ionenpaarungen (s.o.) ist.

Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin-dicyanphosphid

Wenn das in Acetonitril nur mäßig lösliche Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborat

27 mit einer Lösung von [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid 12 in Acetonitril oder dem bis ca. -20°C beständigen $\text{NEt}_3\text{HP}(\text{CN})_2$ 13 (s. I. 6.) in Acetonitril äquimolar versetzt wird, stellt sich innerhalb einer Minute ein chromgelber Niederschlag ein. In DMF gelöst zeigt er im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale mit den Verschiebungen $\delta = -103.4$ und $\delta = -193.4$, was exakt denen von 27 und Dicyanphosphid entspricht. Die Mutterlauge zeigt neben diesen keine weiteren Signale.

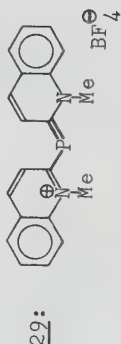
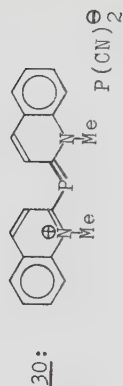
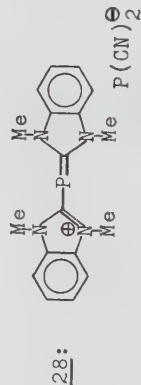
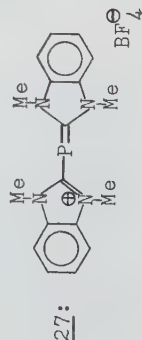
Es liegt hier der ideale Fall einer doppelten Umsetzung vor. Eine der beiden Ionen-Neukombinationen, und zwar das zu isolierende Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin-dicyanphosphid 28 ist als Fällung erhältlich (Versuche 26, 27).



Im IR-Spektrum ist die Identität von 28 erkennbar. Wie für das $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Anion charakteristisch, zeigen sich symmetrische und asymmetrische CN-Bande mit hoher Intensität. Während ihr Abstand mit 23 cm^{-1} gegenüber [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid gleichbleibt, sind sie um 17 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Dagegen kommen die PC-Frequenzen

Tabelle 9: Charakteristische Schwingungen von 12, 36, 27, 28, 29, 30 und 40

Schwingung [cm ⁻¹]	<u>12</u>	<u>36</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>40</u>
ν_s CN A ₁	2120	2113	-	2103	-	2100	2108
ν_{as} CN B ₁	2097	2090	-	2080	-	2079	2083
($\nu_s - \nu_{as}$) CN	23	23	-	23	-	21	25
ν_s PC A ₁	630	634	-	639	-	632	631
ν_{as} PC B ₁	616	620	-	618	-	612	617
δ_s CH ₃	-	-	1388	1381	1376	1374	-
δ_{as} CH ₃	-	-	1466	1464	1445	1439	-



leicht erhöht, siehe Tabelle 9. Der Vergleichbarkeit halber sind in Tabelle 9 neben den charakteristischen $P(CN)_2$ -Schwingungen von 28 auch die aller anderen $P(CN)_2$ -Salze (12, 36, 30 und 40) zusammengestellt (siehe auch Tabelle 1 auf S. 19). Außerdem sind die Deformationsschwingungsbanden δCH_3 von 27, 28, 29 und 30 aufgeführt. Sämtliche Spektren stammen von Nujol / Hostaflon-Verreibungen.

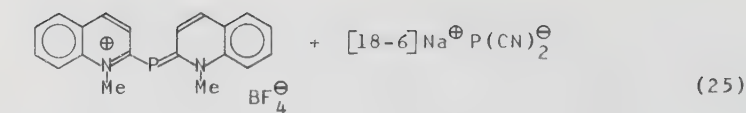
Das Phosphamethincyanin-Kation von 28 verursacht die für den Dimethylbenzimidazolrest typischen CH_3 -Deformationsschwingungsbanden. Darüber hinaus sind sehr gute Übereinstimmungen im Fingerprintbereich und im Bereich kleiner Wellenzahlen im Vergleich zu 27 zu erkennen.

Das Phosphamethincyanin-dicyanphosphid 28 ist nicht allein als Ausgangsverbindung für die Synthese des entsprechenden Cyanphosphinids interessant. Seine Existenz beweist die Brauchbarkeit des Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyaninsystems als Gegenkation von Dicyanphosphid. Hierfür kommen ja nur solche Kationen in Frage, die sich durch geringe Lewis-Acidität auszeichnen.

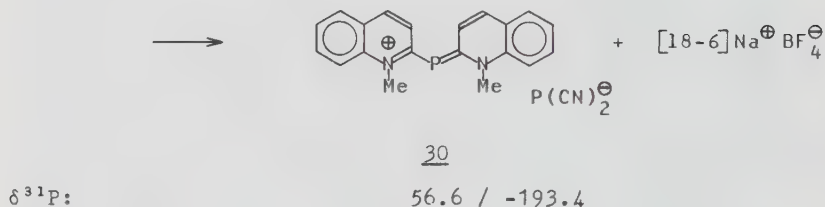
Entsprechendes gilt für das Bis(1-methylchinolin)-phosphamethincyanin-Kation der Verbindung 30 (s. folgender Abschnitt) und das $[(Triphenylphosphoranylidene)methyl]triphenylphosphonium$ -Kation $Ph_3P=CH-\overset{+}{P}Ph_3$ der Verbindung 40 (s. V. 11.).

Bis(1-methylchinolin)-phosphamethincyanin-dicyanphosphid

Die doppelte Umsetzung von Bis(1-methylchinolin)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborat 29 mit [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid in Acetonitril liefert Bis(1-methylchinolin)-phosphamethincyanin-dicyanphosphid 30, welches allerdings im Gegensatz zu 28 erst im Verlauf mehrerer Stunden kristallisiert (Versuch 28) und nur in relativ geringer Ausbeute anfällt.



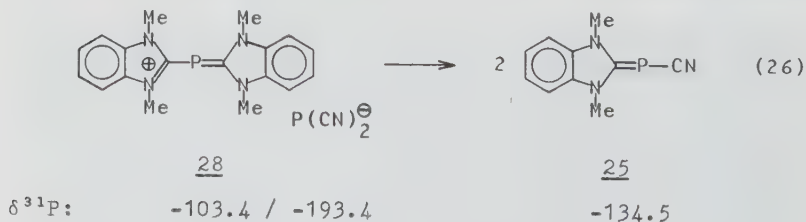
$\delta^{31}\text{P}$: 29 12
 56.3 -193.7



Die Mutterlauge enthält bereits das Cyanphosphiniden 26 (s. IV. 3. 2.). Das unbeständige $\text{NET}_3\text{H}^+\text{P}(\text{CN})_2^-$ 13 kommt hier nicht als Dicyanphosphid-Lieferant in Frage, da 30 nicht wie 28 als Fällung erhältlich ist.

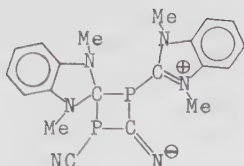
IV. 3. 2. Komproportionierung

Erhitzt man Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin-dicyanphosphid 28 in Acetonitril am Rückfluß, lagert es im Verlauf dreier Tage vollständig zu 2-Cyanphosphiniden-1,3-dimethylbenzimidazolin 25 um (Versuch 29).

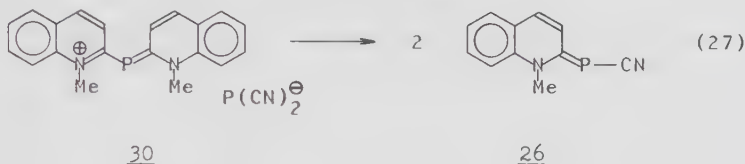


Die Komproportionierung von 28 könnte über ein Diphosphetan-Betain*) verlaufen:

*) s. Fußnote auf der nächsten Seite



Bis(1-methylchinolin)-phosphamethincyanin-dicyanphosphid 30 unterliegt, wie unter IV. 3. 1. erwähnt, in Lösung bereits bei Raumtemperatur der Komproportionierung zu 2-Cyanphosphiniden-1-methyl-1,2-dihydrochinolin 26 (Versuch 28).



$\delta^{31}\text{P}$: 56.6 / -193.4 -37.6

Die Umlagerung ist nach 33 Tagen vollständig. Das Phosphorspektrum zeigt dann nur noch das Signal des Cyanphosphinidens 26.

Arbeitet man die bei der Darstellung von 30 (s. IV. 3. 1. S. 53) anfallende Mutterlauge nach 24 Stunden auf, erhält man mit 30 verunreinigtes Cyanphosphiniden 26. Aus diesem Gemisch läßt sich letzteres mit Diethylether im Soxhlet-Extraktor abtrennen.

IV. 4. Charakterisierung der 2-Cyanphosphiniden-heterocyclen

25 bildet gelbe, 26 ziegelrote Nadelkristalle. Beide Verbindungen sind luftstabil. In Tabelle 10 sind ihre wichtigsten Daten zusammengestellt und denen des entsprechenden

*) Vergleiche dazu die kürzlich synthetisierten 1,3-Dipho-
phetanimine; G. Becker, O. Mundt, W. Uhl, Chemiedozenten-
tagung Erlangen 1980, B 18

Phosphamethincyanins und $\text{P}(\text{CN})_2^-$ ($[18-6]\text{KP}(\text{CN})_2$ 36, s. II. 3. und V. 6.) gegenübergestellt (s. Versuche 28 und 29). Die mitaufgeführten Bindungslängen sind den Strukturbeschreibungen (IV. 5. und IV. 6.) entnommen.

^{31}P -NMR-Spektren

Für beide Verbindungen liegt $\delta^{31}\text{P}$ jeweils etwa in der Mitte zwischen der von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ und der des entsprechenden Phosphamethincyanin-Kations 28 bzw. 30 (Abb. 6). Die beobachtete geringe Tieffeld-Abweichung der gemischt substituierten Verbindungen vom arithmetischen Mittel der symmetrischen Verbindungen scheint eher die Regel denn die Ausnahme zu sein^{90, 187}.

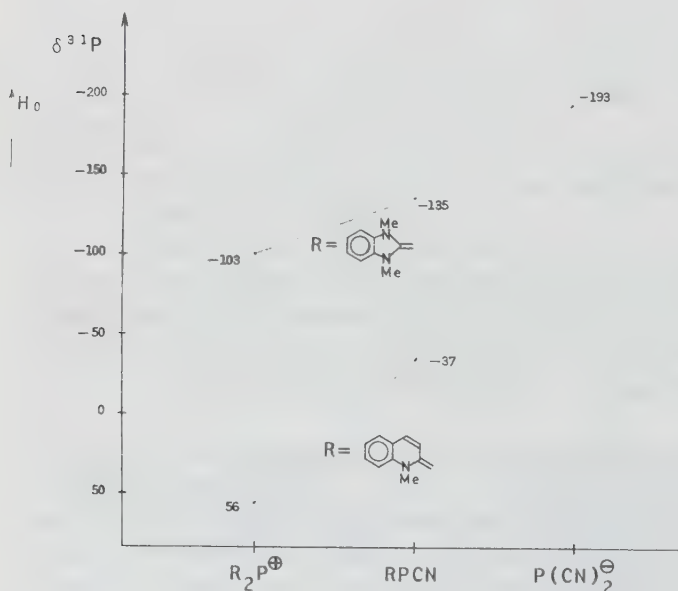
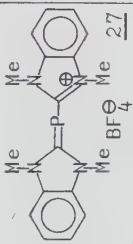
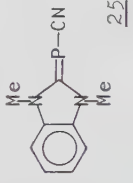
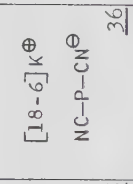
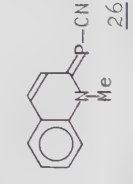
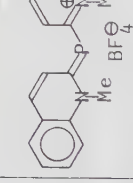


Abb. 6: Abweichung der ^{31}P -NMR-Verschiebung von RPCN vom arithmetischen Mittel der symmetrischen Verbindungen R_2P^+ und $\text{P}(\text{CN})_2^-$

Tabelle 10:

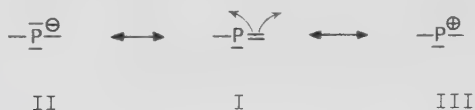
Daten der Verbindungen 27, 25, 36, 26 und 29

					
$\lambda_{\max}$ (CH ₃ CN) [nm]	416	356		448	588
$\delta^1\text{P-NMR}$ (Lsgm.)	-103.4 (DMF)	-134.5 (THF)	-193.3 (THF)	-36.9 (THF)	56.3 (DMF)
ν_{CN} [cm ⁻¹ *)		2097	2113, 2090	2118	
$^{13}\text{C-NMR}$ (Lsgm.):	CD ₃ CN	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	
$\delta(\text{CH}_3)$; $^3\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	34.2 ; 8.5	33.0 ; 10.4		37.5 ; 43.3	
$\delta(\text{CN})$; $^1\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]		128.0 ; 100.7	132.1 ; 106.2	127.2 ; 102.5	
$\delta(\text{C-2})$; $^1\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	167.9 ; 86.7	173.2 ; 90.3		189.4 ; 55.5	
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃):					
$\delta(\text{CH}_3)$; $^4\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]	3.78 (s)	3.86 (s)		3.77 ; 2.5	3.73 (s)
δ PC _{CN} [pm]		168.0 **)	169.1, 166.5	176.2 ***)	
δ PC _{Het} [pm]		177.1		175.8 ***)	177, 181 ****)
δ CN [pm]		114.1 **)	114.7, 113.5	115.3 ***)	
χ CPG [°]		101.8 **)	95.2	97.7 ***)	100.4 ****)

*) in Nujol/Hostaflon **), ***) Mittelwerte, s. IV. 5., IV. 6. ****) Werte d. N-Et-Verbg., Lit. 40

Unter den bisher bekannten Neutralverbindungen mit PC-Doppelbindung zeigt 25 die stärkste Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz. Abbildung 7*) auf S. 59 zeigt eine typische Auswahl von Verbindungen des zweifach koordinierten Phosphors.

π -Bindungen sind allgemein leicht polarisierbare Elektronensysteme^{91, 92}. In heteroatomigen Mehrfachbindungssystemen ist daher wegen der unterschiedlichen Elektronegativität der Partner mit Bindungspolarität zu rechnen. Für die hier interessierenden Verbindungen mit P=Y-Einheit sind somit dipolare Grenzstrukturen (II, III) zu diskutieren:



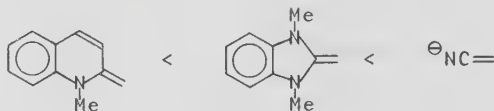
Für eine Polaritätsabschätzung der P=C-Bindung sind die Elektronegativitäten der Bindungspartner ($\chi_{\text{P}} = 2.1^{76}$, $\chi_{\text{C}} = 2.5^{76}$ für P und C in Einfachbindungen!) unter der Annahme brauchbar, daß P und C bei der Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 vergleichbaren Elektronegativitätszuwachs⁹⁷ erfahren. Wegen der geringen Elektronegativitätsdifferenz sollte die formalladungsfreie Grenzformel I wesentlichen Anteil am elektronischen Grundzustand haben. Sitzen allerdings elektronenziehende bzw. -schiebende Reste am Phosphaalkenkohlenstoff, kommt es durch sie zur asymmetrischen Ladungsverteilung im (p-p) π -System und die dipolaren Grenzformeln mit PC-Einfachbindungen (II, III) werden relevant. In Abbildung 7 wird der Anteil von II bzw. III dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die Neutralverbindungen in der entsprechenden dipolaren Grenzstruktur formuliert sind. Abbildung 7 läßt als allgemeine Tendenz erkennen, daß sich mit dem Übergang vom Phosphenium (III)- zum Phosphidgrenzfall (II) $\delta^{31}\text{P}$ zu hohem Feld verschiebt. Aus dem hier speziell interessierenden $\delta^{31}\text{P}$ -Ausschnitt

*) Nach N. Gamon und Ch. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 1980, 2072



Abb. 7: ^{31}P -NMR-Verschiebungen von Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor relativ zu 85%iger H_3PO_4 . $\oplus$: Kationen, $\boxplus$: Anionen, Δ : Neutralverbindungen

30 > 26 > 28 > 25 > 12/36 ergibt sich dann ein in der Reihe



steigender +M-Effekt der P-Substituenten.

Die Reihenfolge der beiden heterocyclischen Reste, d.h. der stärkere +M-Effekt des Benzimidazols, ist nach Brooker et al.^{93,94} zu erwarten. Die Bereitwilligkeit eines heterocyclischen Systems, eine positive Ladung zu übernehmen, bezeichnet er dem Terminus +M-Effekt entsprechend als "Basizität". Aus den Elektronenspektren unsymmetrischer Carbocyanine kann er die relative "Basizität" einer Vielzahl von Heterocyclen angeben. Hierbei besitzt das Benzimidazol nicht nur gegenüber Chinolin, sondern auch gegenüber allen anderen untersuchten Heterocyclen größere "Basizität".

IR-Spektren

Die CN-Valenzschwingung von 25 und 26 schließt sich der von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ an (s. a. Tab. 1 S.19 und Tab. 9 S.52; vgl. hierzu die Diskussion der erniedrigten C-N-Bindungsordnung in $\text{P}(\text{CN})_2^-$ in Kap. II. 3.). Die auf dem Einfluß des Heterocyclus beruhende Negativierung der PCN-Einheit erfolgt demnach im Sinne einer mesomeren Ladungsverteilung

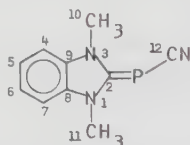


25 zeigt dabei die etwas niedrigere CN-Valenzschwingung; hier spielt, dem größeren +M-Effekt des Benzimidazols entsprechend, die Grenzformel mit negativem Stickstoff stärker mit als in 26.

¹³C-NMR-Spektren

Das ¹³C{¹H}-Spektrum von 25 besteht aus sechs Signalen, davon zeigen fünf eine Dublettaufspaltung durch das Phosphoratom. Dieser Befund überrascht, da die C_s-Symmetrie der Mole-

kel ein Spektrum mit zehn Signalen erwarten läßt.



Offenbar erfolgt in Lösung eine Rotation der PCN-Einheit um die P-C_{Het}-Verknüpfung, der demnach, wie aus ³¹P-NMR- und IR-Spektrum bereits gefolgert, weitgehend Einfachbindungscharakter zukommt. Es ergibt sich dann chemische Äquivalenz jeweils für die Kohlenstoffe 5 und 6, 4 und 7, 8 und 9 sowie 10 und 11, mithin ein Spektrum mit sechs Signalen. (vgl. hierzu die Äquivalenz der Methylprotonen von 25, Abschnitt ¹H-NMR-Spektren.)

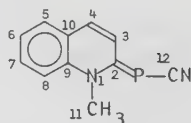
Das Dublett bei höchstem ($\delta = 173.2$) bzw. tiefstem Feld ($\delta = 33.0$) läßt sich ohne weiteres C-2 bzw. C-10, C-11 zuordnen⁹⁵. Die beiden intensivsten Signale des Aromatenbereichs werden den Kohlenstoffen 5 und 6 (Singulett) bzw. 4 und 7 (Dublett) - hier sollte der Overhauser-Effekt am wirksamsten sein -, das intensitätsschwächere Dublett den (protonenfreien) Brückenkopfkohlenstoffen 8 und 9 zugeordnet. Übereinstimmend damit wird die PC-Kopplung mit der Zahl der Bindungen kleiner, s. Tabelle 11 auf S. 63 .

Das Phosphamethincyanin 27 liefert ein ¹³C-NMR-Spektrum, das mit diesem Teilspektrum von 25 nahezu identisch ist; die Zuordnung ist in gleicher Weise vorgenommen (Tab. 11). Bei β -Phosphatrimethincyaninen mit Indolin-Endgruppen findet man eine entsprechende Zuordnung der Kohlenstoffe des benzokondensierten Heterocyclus⁹⁶.

Das intensitätsschwächste Dublett im Spektrum von 25 ($\delta = 128.0$) zeigt mit 100.7 Hz eine starke Aufspaltung, die eindeutig für eine ¹J_{PC}-Kopplung spricht. Damit ist die Zuordnung zum Cyankohlenstoff C-12 gesichert.

Im ¹³C{¹H}-Spektrum von 26 werden erwartungsgemäß elf Signale registriert, davon zeigen sieben eine Dublettaufspaltung durch das Phosphoratom. Die für die Diskussion relevanten Signale lassen sich eindeutig zuordnen, s. Tabelle

11 und unter Versuch 28.



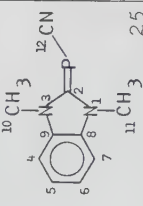
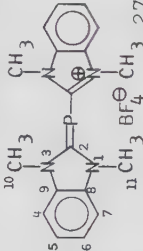
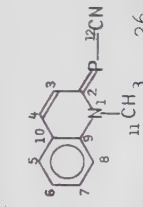
Die ^{13}C -Resonanz des Phosphaalkenkohlenstoffs C-2 ist mit $\delta = 189.4$ noch stärker tieffeldverschoben, die Kopplungskonstante $^1J_{\text{PC}} = 55.5 \text{ Hz}$ deutlich kleiner als bei 25. Das Methylenkohlenstoffsignal zeigt eine überraschend große Dublettaufspaltung $^3J_{\text{PC}} = 43.3 \text{ Hz}$. Das Dublett bei $\delta = 141.2$ ($J_{\text{PC}} = 1.8 \text{ Hz}$) ist nach Verschiebung und Intensität eindeutig dem quaternären Kohlenstoffatom C-9 zuzuordnen⁹⁵. Für den Cyankohlenstoff C-12 findet man ähnliche Werte wie bei 25 (s. Tab. 11).

Die ^{13}C -Resonanzen der PC-Doppelbindungskohlenstoffe findet man bei sehr tiefem Feld, wie dies für Verbindungen des zweifach koordinierten dreibindigen Phosphors charakteristisch ist^{50, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107} (Ausnahme: 1,3-Bis(1,3,3-trimethyl-2-indoliny1)-2-phosphatri-methinium-tetrafluoroborat⁹⁶, $\delta = 122.0$; $^1J_{\text{PC}} = 39.7 \text{ Hz}$). Auf die Cyankohlenstoffresonanz von $\text{P}(\text{CN})_3$ bezogen erscheinen die CN-Signale deutlich tieffeldverschoben und mit größerer Kopplung $^1J_{\text{PC}}$, die gefundenen Werte entsprechen nahezu denen des $\text{P}(\text{CN})_2^-$ (s. Tab. 11). Hieraus muß auf eine Überlagerung der π -Elektronen der $\text{C}=\text{P}$ -Bindung mit dem Mehrfachbindungssystem der Cyangruppe geschlossen werden, d.h. auf die Beteiligung der Grenzformel $\text{Het}^+-\text{P}=\text{C}=\text{N}^-$ am elektronischen Grundzustand der Molekel, denn nach der Betrachtung auf S. 18 zeigt sich die negative Aufladung der Cyangruppe an der Verschiebung der Kohlenstoffresonanz zu tiefem Feld bei gleichzeitigem Anstieg von $^1J_{\text{PC}}$ (vgl. hierzu wiederum die Diskussion der erniedrigten C-N-Bindungsordnung in $\text{P}(\text{CN})_2^-$ in Kap. II. 3.).

^1H -NMR-Spektren

Im ^1H -NMR-Spektrum von 25 tritt ein einziges Signal für

Tabelle 11: ^{13}C -NMR-Daten von 25, 26, 27, 36 und $\text{P}(\text{CN})_3$

				$[\text{18-6}] \text{K}^{\oplus}$ $\text{P}(\text{CN})_2^{\ominus}$	$\text{P}(\text{CN})_3$
$\delta(\text{C-2}); {}^1\text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	173.2 ; 90.3	167.9 ; 86.7	189.4 ; 55.5		
$\delta(\text{C-3}); {}^2\text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$			114.0 ; 4.9 *)		
$\delta(\text{C-4}); \text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	109.1 ; 1.8	112.2 ; 1.2	127.2 ; 11.0 *)		
$\delta(\text{C-5}); {}^5\text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	123.8 (s)	126.0 (s)	131.6 ; 1.2 *)		
$\delta(\text{C-6})$	isochron m. C-5	isochron m. C-5	129.3 (s) *)		
$\delta(\text{C-7}); \text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	isochron m. C-4	isochron m. C-4	124.52 (s) *)		
$\delta(\text{C-8}); \text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	133.8 ; 2.4	134.8 ; 2.4	124.47 (s) *)		
$\delta(\text{C-9}); {}^3\text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	isochron m. C-8	isochron m. C-8	141.2 ; 1.8		
$\delta(\text{C-10}); \text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	isochron m. C-11	isochron m. C-11	130.4 ; 9.2 *)		
$\delta(\text{C-11}); {}^3\text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	33.0 ; 10.4	34.2 ; 8.5	37.5 ; 43.3		
$\delta(\text{C-12: CN}); {}^1\text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	128.0 ; 100.7		127.2 ; 102.5	132.1 ; 106.2	111.7 ; 60.1

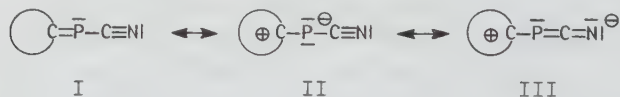
*) versuchsweise zugeordnet; s.a. Versuch 28

die N-Methylprotonen auf, was nach der chemischen Äquivalenz der beiden Methylkohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erwarten ist. Chemische Äquivalenz der Methylprotonen einerseits¹⁰⁹ und der Methylkohlenstoffe andererseits beobachtet man auch beim Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)phosphamethincyanin-tetrafluoroborat 27 (s. Tabelle 11; vgl. die diesbezügliche Diskussion im Abschnitt ^{13}C -NMR-Spektren).

Die chemische Verschiebung der N-Methylprotonen unterscheidet sich in beiden Fällen kaum von der des zugrunde liegenden Phosphamethincyanins, was auf ähnliche Ladungsverhältnisse in den Heterocyclen der entsprechenden Verbindungspaare 25, 27 und 26, 29 schließen läßt (s. Tabelle 10 auf S. 57).

PC-Bindungslängen

Die einzelnen spektroskopischen Befunde ergeben ein einheitliches Bild der Bindungsverhältnisse in den Cyanphosphinidenen 25 und 26. Es läßt klar erkennen, daß die formalladungsfreie Anschreibung I nicht den tatsächlichen Bindungszustand im CPC-Fragment beschreibt, sondern lediglich als Grenzformel zu betrachten ist. Die dipolaren Grenzformeln II und III sind wesentlich am Resonanzhybrid mitbeteiligt, und zwar in 25 mit stärkerer Gewichtung als in 26 (s. S. 60).



Diese Interpretation wird durch die PC-Abstandsverhältnisse, die sich aus den Röntgenstrukturanalysen von 25 und 26 ergeben, überzeugend gestützt (s. Tabelle 10 auf S. 57 und die folgenden Kapitel IV. 5. u. IV. 6.).

Die vier PC-Abstände liegen im Bereich von PC-Strukturelementen in Verbindungen des zweifach koordinierten Phosphors (vgl. hierzu II. 3. und Tabelle 5 S. 31 ff.). Die strukturellen Details spiegeln die Verschiedenheit der beiden Heterocyclen wieder.

Heterocyclen und CPC-Ebene von 26 sind nahezu koplanar (Di-

ederwinkel s. IV. 6.), die beiden PC-Abstände fast gleichlang: $d_{PC_{Het}} = 175.8 \text{ pm}$ und $d_{PC_{CN}} = 176.2 \text{ pm}$ (Mittelwerte, s. IV. 6.). Im Gegensatz dazu sind Heterocyclus und CPC-Ebene von 25 nicht koplanar (Diederwinkel s. IV. 5.), die PC-Abstände deutlich voneinander verschieden. Die PC-Bindung in der PCN-Gruppe ist erheblich kürzer als die PC_{Het} -Bindung (168.0 gegen 177.1 pm, Mittelwerte; s. IV. 5.).

Die gewinkelte Anordnung in 25 überrascht nicht; die Drehbarkeit der PCN-Einheit um die PC_{Het} -Bindung folgt aus ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum. Während der +M-Effekt des Chinolins in 26 noch eine konjugative Abhängigkeit der beiden Molekülteile zuläßt, also die Beteiligung der neutralen Grenzformel I, ist dies wegen des stärkeren +M-Effekts des Benzimidazols in 25 nicht mehr im gleichen Ausmaß möglich. Die stärkere Negativierung der PCN-Einheit in 25 äußert sich im kurzen PC-Abstand, der dem in Dicyanphosphid ähnelt (s. Tabelle 10 auf S. 57). Der PC_{Het} -Abstand ist länger als in 26, entspricht aber wie dort den PC-Abständen in den Phosphamethincyaninen (s. Tabelle 5 auf S. 31 ff.).

IV. 5. Struktur von 2-Cyanphosphiniden-1,3-dimethylbenzimidazolin 25

Aus einer gesättigten Lösung von 25 in CH_3CN erhielt man beim Abkühlen geeignete Einkristalle von 25 für eine Röntgenstrukturanalyse (W.S. Sheldrick).

25 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 1648.4(4)$, $b = 912.0(2)$, $c = 705.6(1) \text{ pm}$; $V = 1060.8(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.27 \text{ gcm}^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex-Diffraktometer $\text{P}2_1$ in θ - 2θ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochromatischer Cu-K α -Strahlung. Nach der Datenreduktion resultierten 697 unabhängige Reflexe ($3.5 \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$) mit $I > 2.0\sigma(I)$. Die Struktur wurde durch Patterson und Differenz-Synthesen gelöst und zu $R = 0.049$, $R_w = 0.035$ verfeinert.

Die Methylgruppen wurden als starre Systeme verfeinert mit tetraedrischen C-C-H- und H-C-H-Winkel und $d(\text{C-H}) =$

108 pm, die Wasserstoffatome erhielten einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Die Cyanogruppe ist in der Weise fehlgeordnet, daß Ebene 2: {C(8), P, C(11)} mit Ebene 3: {C(8), P, C(11')} einen Winkel von 132.4° einschließt (Besetzungsfaktoren: 0.5). Die Diederwinkel mit der Ebene des Heterocyclus (Ebene 1) betragen 12.0 bzw. -35.6° ($\approx 144.4^\circ$). Die Verfeinerung der Methylgruppen führte zu einer Entscheidung zwischen Pna2 und Pnam ($\equiv$ Pnma) zugunsten der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe. Wie Abbildung 8 zu entnehmen ist, schließt die verfeinerte Lage der Methylprotonen die Möglichkeit aus, daß das Molekül auf einer kristallographischen Spiegelebene liegt (was für Pnam erforderlich wäre).

Die relevanten Bindungslängen und -winkel sowie die Diederwinkel sind in Tabelle 12 zusammengefaßt, in Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

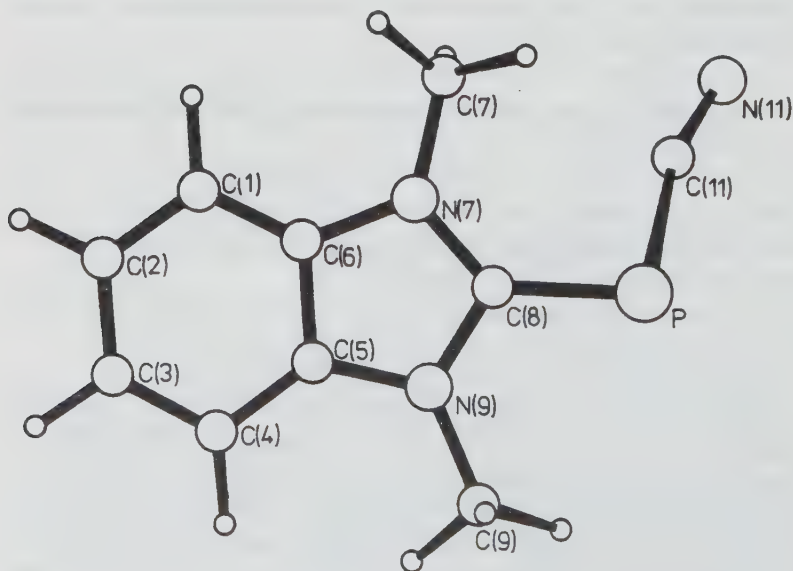


Abb. 8: Struktur von 2-Cyanphosphiniden-1,3-dimethylbenzimidazolin 25

Tabelle 12: Molekülgeometrie von 2-Cyanphosphiniden-1,3-di-
methylbenzimidazolin 25

a) Abstände [pm]

C(5) -N(9)	138.3(6)		
C(9) -N(9)	147.3(6)		
C(8) -N(9)	136.0(7)		
C(6) -N(7)	139.4(6)		
C(7) -N(7)	145.8(6)		
C(8) -N(7)	134.2(5)		
C(8) -P	177.1(5)		
C(11)-P	168.2(13)	C(11')-P	167.8(13)
C(11)-N(11)	114.3(20)	C(11')-N(11')	113.9(25)

b) Bindungswinkel [°]

C(6)-C(5) -N(9)	105.7(5)		
C(5)-N(9) -C(9)	125.6(4)		
C(5)-N(9) -C(8)	110.4(4)		
C(8)-N(9) -C(9)	123.5(4)		
C(5)-C(6) -N(7)	106.5(4)		
C(6)-N(7) -C(7)	122.0(4)		
C(6)-N(7) -C(8)	110.2(4)		
C(8)-N(7) -C(7)	127.8(4)		
N(7)-C(8) -N(9)	106.5(4)		
N(7)-C(8) -P	132.7(4)		
N(9)-C(8) -P	120.2(3)		
C(8)-P -C(11)	101.6(5)	C(8)-P -C(11')	101.9(5)
P -C(11)-N(11)	163.2(13)	P -C(11')-N(11')	167.1(20)

c) Diederwinkel [°]

Ebene 1: {C(1)-N(10)}

Ebene 2: {C(8), P, C(11)}

Ebene 3: {C(8), P, C(11')}

1 und 2	12.0	
1 und 3	-35.6	($\hat{=}$ 144.4)
2 und 3	132.4	

IV. 6. Struktur von 2-Cyanphosphiniden-1-methyl-1,2-dihydrochinolin 26

Aus einer gesättigten Lösung von 26 in CH_2Cl_2 erhielt man beim Abkühlen Kristallaggregate, von denen geeignete Nadeln für eine Röntgenstrukturanalyse (W.S. Sheldrick) abgelöst werden konnten.

26 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1544.9(6)$, $b = 1561.5(4)$, $c = 420.9(1)$ pm; $\alpha = 97.14(3)$, $\beta = 91.70(3)$, $\gamma = 101.20(2)^\circ$; $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer P2₁ in θ - 2θ -Betrieb (Cu-K α , $3.5 \leq 2\theta \leq 130.0^\circ$) gesammelt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.051$, $R_w = 0.049$ für 2082 unabhängige Reflexe mit $F^2 \geq 2.5 \sigma(F^2)$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k\{\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2\}^{-1}$ gegeben. Die Positionen aller Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Synthese lokalisiert werden und wurden frei verfeinert. Die Methylprotonen erhielten gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren.

Im Kristall findet man zwei unabhängige Moleküle A und B pro asymmetrischer Einheit, die in ihren Bindungsparametern kaum voneinander abweichen (s. Tabelle 13, mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale).

Tabelle 13: Molekülgeometrie von 2-Cyanphosphiniden-1-methyl-1,2-dihydrochinolin 26

a) Abstände [pm]			
Molekül A		Molekül B	
C(8) -C(9)	142.7(5)	C(8') -C(9')	143.0(5)
C(9) -N(10)	137.2(5)	C(9') -N(10')	137.0(4)
C(10) -N(10)	147.6(5)	C(10') -N(10')	147.7(5)
C(9) -P	176.3(3)	C(9') -P'	175.3(4)
C -P	176.0(4)	C' -P'	176.4(4)
C -N	115.2(6)	C' -N'	115.3(5)

Fortsetzung von Tabelle 13 auf S. 69

Fortsetzung von Tabelle 13

b) Bindungswinkel [°]

Molekül A				Molekül B			
C(8)	-C(9)	-N(10)	116.2(3)	C(8')	-C(9')	-N(10')	116.0(3)
C(8)	-C(9)	-P	126.0(3)	C(8')	-C(9')	-P'	125.6(3)
C(10)	-N(10)	-C(9)	116.8(3)	C(10')	-N(10')	-C(9')	117.1(3)
C(9)	-P	-C	97.8(2)	C(9')	-P'	-C'	97.6(2)
P	-C	-N	172.6(3)	P'	-C'	-N'	173.4(4)

c) Diederwinkel [°]

Ebene 1 bzw. 1': {C(1)-N(10)} bzw. {C(1')-N(10')}

Ebene 2 bzw. 2': {C(9), P, C} bzw. {C(9'), P', C'}

Molekül A		Molekül B	
1 und 2	3.2	1' und 2'	1.6

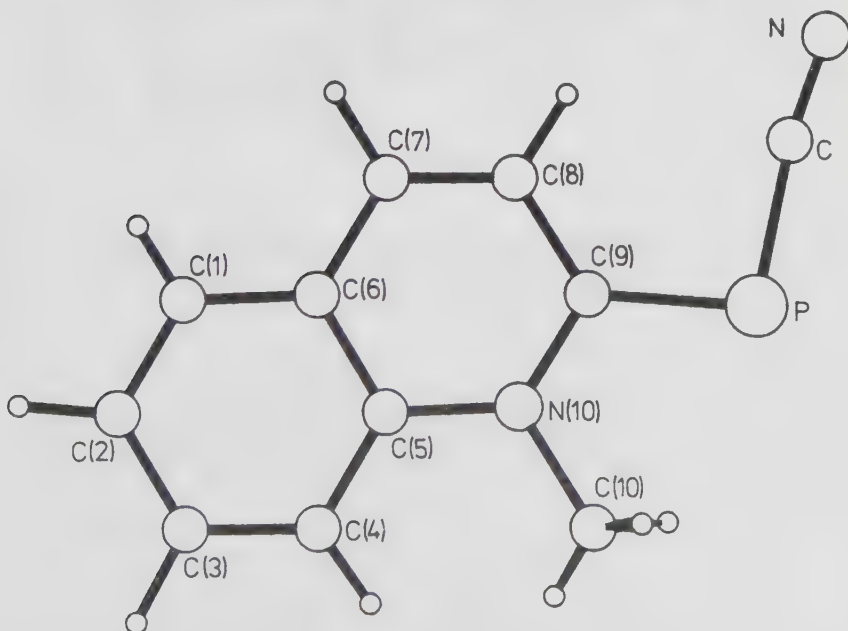


Abb. 9: Struktur von 2-Cyanphosphiniden-1-methyl-1,2-dihydrochinolin 26 (Molekül A)

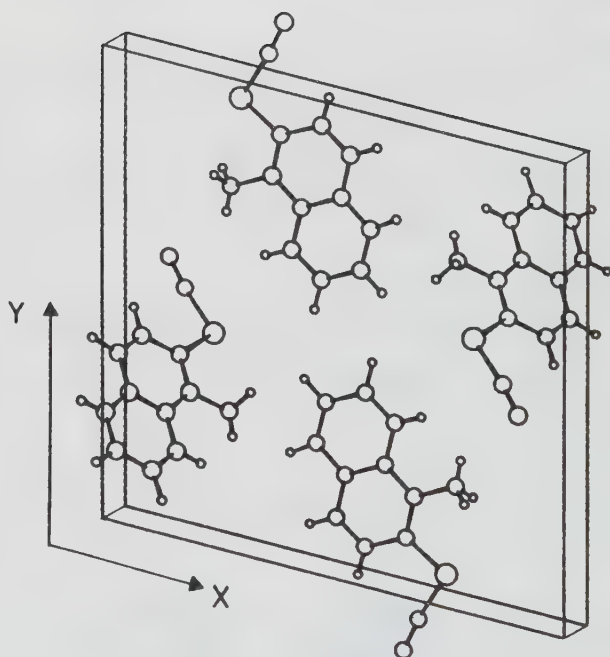


Abb. 10: Elementarzelle von 2-Cyanphosphiniden-1-methyl-
1,2-dihydrochinolin 26

V. Hypervalente PCN-Verbindungen

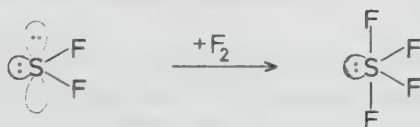
V. 1. Zur Hypervalenz

Ab der 3. Periode können Hauptgruppenelemente E mehr als vier Kovalenzen eingehen. In diesen Verbindungen hat E eine "Oktettaufweitung" erfahren und man bezeichnet sie darum als "hypervalent"¹¹⁰.

Hypervalente Verbindungen wie z.B. PCl_5 kennt man seit langem, sie galten jedoch als Ausnahme der (Oktett-)Regel. Erst die quantenmechanische Beschreibung der Bindungsverhältnisse nahm ihnen das Odium der Regelwidrigkeit.

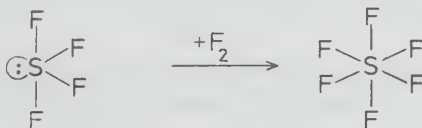
Hypervalente Verbindungen entstehen dadurch, daß E freie Elektronenpaare für hypervalente Bindungen zur Verfügung stellt¹¹⁰. Als Reaktion entspricht dies einer oxidativen Addition von z.B. Halogen X_2 an EX_{8-m} (m = Gruppennummer, X elektronegativer Rest). Kommen hierbei nur Elektronenpaare in p-Funktionen zum Einsatz, entstehen hypervalente Verbindungen erster Ordnung (HV I)¹¹⁰. Die Geometrie des Ausgangsmoleküls findet man in der neuen Molekel nur wenig verändert wieder.

Bsp.



Wird hingegen auch noch das Elektronenpaar in der s-Funktion für eine hypervalente Bindung herangezogen, entstehen hypervalente Verbindungen zweiter Ordnung (HV II)¹¹⁰. Die geometrische Umordnung ist dabei vergleichsweise groß.

Bsp.



Ein hypervalenter Zustand wird aber auch dann erreicht, wenn Oktettverbindungen Basen X^- addieren.

V. 1.1. Lewis-Acidität von hypervalenten und Oktettverbindungen

HV II-Verbindungen EX_m (die E also in der höchsten Oxidationsstufe enthalten) zeigen ein mehr oder minder starkes Akzeptorvermögen gegenüber Halogenidionen X^- , wie die Existenz einer Reihe von Halogenokomplexen $[EX_{m+n}]^{n-}$ bezeugt.

Im allgemeinen nimmt die Neigung zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen mit wachsender Größe des Zentralatoms zu¹¹¹. Bei HV I- und Oktettverbindungen sollte das Akzeptorverhalten in Anbetracht zweier Umstände schwächer sein:

- das Zentralatom E hat weniger elektronenziehende Substituenten X um sich
- die Anwesenheit des (der) freien Elektronenpaar(s,e) bedingt Elektronenpaarwechselwirkungen nichtbindend-bindender Natur, die im allgemeinen ungünstiger sind als bindend-bindende.

Entsprechend dieser Erwartung kennt man zwar PF_6^- , nicht aber PF_4^- *).

Wie bei den HV II-Halogeniden EX_5 aus der 5. Hauptgruppe steigt das Akzeptorvermögen offensichtlich auch bei den Oktettverbindungen EX_3 mit der Größe des Zentralatoms. Während

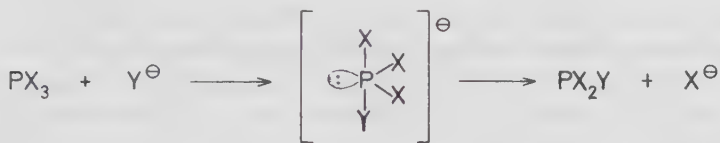
*) "Bei den Trihalogeniden PX_3 sind analoge PX_4^- nicht bekannt."

A.F. Holleman und E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie 81.-90. Aufl. S. 437, Verlag W. de Gruyter & Co, Berlin 1976

ein PF_4^- wie gesagt nicht bekannt ist ^{*)}, ^{**)}, existieren die entsprechenden Verbindungen AsF_4^- und SbF_4^- . Letzteres ist sogar polymer, d.h. hier erreicht das Antimon die Koordinationszahl 5, die auch im SbF_5^{2-} verwirklicht ist, wo SbF_3 sogar zwei Fluoridionen angelagert hat.

V. 1.2. Hypervalente P(III)-Verbindungen

Phosphor(III)halogenide, Phosphite und Aminophosphane PX_3 (X = Halogen, OR oder NR_2) gehen bereitwillig nucleophile Substitutionsreaktionen ein ¹¹². Offenbar bedarf es nur einer geringen freien Aktivierungsenergie, um den Übergangszustand mit vierfach koordiniertem dreiwertigen Phosphor zu erreichen (vgl. hierzu Schema 1 S. 4, PX_4^-):



Der aktivierte Komplex ist vermutlich ψ -trigonal-bipyramidal gebaut mit äquatorialem freien Elektronenpaar, wobei sich das eingetretene Nucleophil Y^- und die Abgangsgruppe X^- in apicalen Positionen gegenüberstehen ^{112, 113, 114, 115}.

PX_4^- -Verbindungen dürfen als Modelle für diesen Übergangszustand angesehen werden. Ungeachtet des an ihnen bestehenden Interesses kennt man nur wenige Verbindungen, wo der Phosphor diesen Valenzzustand einnimmt und bei der Diskussion dieses Vorschlags ¹¹⁴ waren diese wenigen Beispiele zu-

*) s. Fußnote auf der vorhergehenden Seite

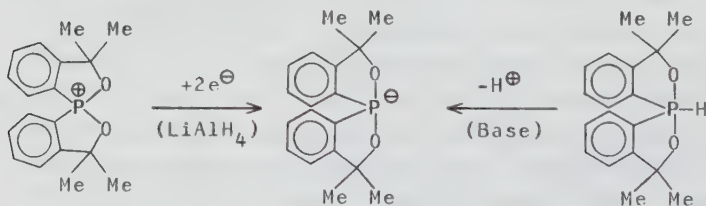
**) "Alle Trichloride und Trifluoride, außer PCl_3 und PF_3 , lagern weitere Halogenidionen unter Bildung komplexer Halogenoanionen an, wie z.B. BiCl_6^{3-} , SbF_5^{2-} , SbCl_6^{3-} und Sb_2F_7^- ."

F.A. Cotton und G. Wilkinson: Anorganische Chemie 1. Auflage S. 462, Verlag Chemie (Weinheim) 1967

dem nicht strukturell untersucht. Es ist deshalb bis jetzt nicht geklärt, inwieweit das freie Elektronenpaar tatsächlich die Geometrie von PX_4^- -Verbindungen mitbestimmt.

Das seit 1969 bekannte Tetra-n-propylammonium-tetrabromophosphit $Pr_4^+ N^+ PBr_4^-$ ^{116, *)} stellt den ersten Vertreter von PX_4^- -Verbindungen vor (in Berichtigung der Aussage der Fußnote auf der vorletzten Seite). Früheren Datums sind die Arbeiten über die thermisch instabilen PX_3-NR_3 -Addukte von Holmes ^{117, 118, 119}, die nur in Lösung nachgewiesen wurden. Des weiteren kennt man PCl_3 - und PBr_3 -Addukte mit Pyridinen und Amiden ¹²⁰.

Bei all diesen Verbindungen geht man von dreiwertigem Phosphor aus, der die Vierfachkoordination durch Basenaddition erreicht. Als Gegenstück dazu kann die Vierfachkoordination vorgegeben sein und die Dreiwertigkeit durch Reduktion erreicht werden, wie die Darstellung des "Phosphoranids" von Granoth und Martin ¹²¹ demonstriert. Die Bezeichnung ist darauf zurückzuführen, daß das "Phosphoranid" auch durch Deprotonierung seiner konjugierten Säure, einem H-Spirophosphoran, erhältlich ist:



Detaillierte Untersuchungen des Akzeptorvermögens von PX_3 -Verbindungen gegenüber Basen X^- wurden in einer gleichzeitig an der University of Durham durchgeführten Doktorarbeit angestellt ¹²². Dabei wurde auch - unabhängig von uns - die Lewis-Acidität von Phosphortricyanid untersucht, wodurch es zur Duplizierung einiger Ergebnisse kam, die in diesem Kapitel beschrieben werden.

*) Zur Struktur von $Pr_4^+ N^+ PBr_4^-$ siehe C. 2. .

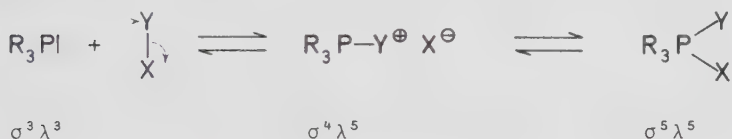
V. 1.2.1. Darstellungswege hypervalenter P(III)CN-Verbindungen

Hypervalente P(III)CN-Verbindungen sind auf zwei Wegen zugänglich. Die erste Darstellungsweise geht von Dicyanphosphid $P(CN)_2^-$ (a), die zweite von Phosphortricyanid $P(CN)_3$ (b) aus.

- a) Dreiwertige Phosphorverbindungen R_3P können mit Agentien des Typs Y-X die Phosphorane R_3PYX (HV II-Verbindung) bilden. Diese oxidative Addition läßt sich nach einem polaren Mechanismus in zwei Elementarprozesse aufgliedern:

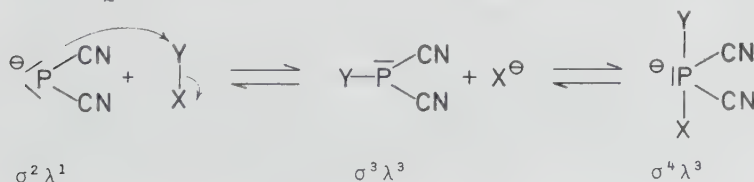
Im ersten Teilschritt reagiert der Phosphor als Nucleophil zum Phosphoniumion R_3P^+ .

Im zweiten Teilschritt reagiert der Phosphoniumphosphor als Elektrophil mit der im ersten Schritt entstandenen Base X^- zum Phosphoran R_3PYX (HV II-Verbindung).



Der Phosphor ist insgesamt biphil. Oft ist die Biphilie des Phosphors nur wenig ausgeprägt, dann wird nur der saure Teil Y^+ addiert und das System bleibt auf der Stufe des Phosphoniumsalzes $R_3P^+ Y^- X^-$ (Oktettverbindung) stehen.

Überträgt man die zweistufige oxidative Addition auf $P(CN)_2^-$, tritt an die Stelle des Phosphoniumions das neutrale Phosphan $P(CN)_2Y$ (Oktettverbindung), das X^- zum Anion $P(CN)_2YX^-$ (HV I-Verbindung) addieren kann:

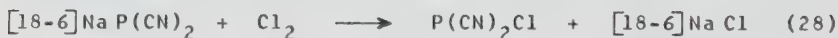


Im Gegensatz zum voranstehenden Fall ist das Endprodukt hier eine HVI-Verbindung.

- b) Die Addition von Halogeniden X^- an Phosphortricyanid entspricht der zweiten Stufe unter a) und liefert ebenfalls hypervalente $P(III)CN$ -Verbindungen. Voraussetzung dafür ist eine hinreichende Basizität von X^- . Diese steigt mit der Größe des Gegenkations M^+ , so daß als solche Oniumionen wie R_4N^+ und $(Ph_3P)_2CH^+$ oder mit einem Kronenether¹²³ bzw. einem Kryptanden¹²⁴ komplexierte Alkaliionen in Betracht zu ziehen sind.

V. 2. Umsetzung von Dicyanphosphid mit Chlor

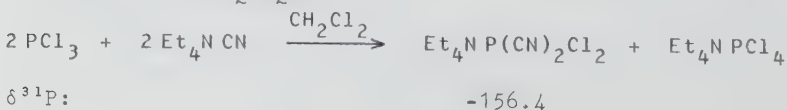
Aus [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid und Chlor entsteht Chlordicyanphosphan 31, erkenntlich an seiner Phosphorverschiebung $\delta^{31}P = -31.5$ (Versuch 30). 31 wurde schon bei der Umsetzung von PCl_3 mit $AgCN$ ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen⁷⁸.



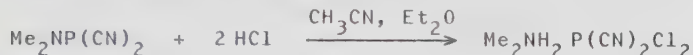
<u>12</u>	<u>31</u>
$\delta^{31}P: -193.7$	-31.5

Laut ^{31}P -NMR-Spektrum zerfällt 31 mit einer Halbwertszeit von ca. 5 min; die Folgeprodukte werden im Spektrum nicht beobachtet. In Einklang mit dieser Unbeständigkeit stehen die erfolglosen Bemühungen, $P(CN)_2Cl$ darzustellen^{14, 26}.

Während sich also mit [18]Krone-6- Na^+ kein $P(CN)_2Cl_2^-$ bilden kann, scheint dies für Et_4N^+ und $Me_2NH_2^+$ der Fall zu sein. Platt¹²⁵ formuliert die Umsetzung von PCl_3 mit Cyanid analog zu der von PBr_3 mit Cyanid (s. V. 3. Gleichung 30) und identifiziert die beobachtete Verschiebung $\delta = -156.4$ mit dem Ion $P(CN)_2Cl_2^-$:

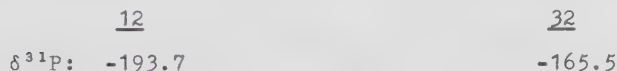


Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$ mit Chlorwasserstoff erhält er einen unlöslichen Feststoff, dessen ^{31}P -NMR-Festkörperresonanz ($\delta = -160$, breit) eine recht ähnliche Verschiebung hat. Er formuliert die Umsetzung wie folgt:



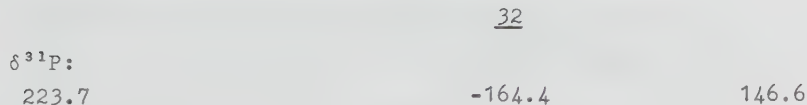
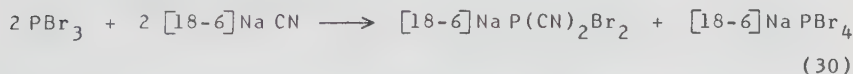
V. 3. Umsetzung von Dicyanphosphid mit Brom

Die Reaktion von [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid 12 mit Brom im Molverhältnis 1:1 liefert ein isolierbares, sehr hydrolyseempfindliches Produkt (Versuch 31), bei dem es sich um [18]Krone-6-Natrium-dicyanodibromophosphat(III) 32 handelt.



Die Reaktion führt hier bis zum $\sigma^4\lambda^3$ -Phosphor, d.h. im Gegensatz zur Chlorumsetzung ist hier das Phosphan $[\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}]$, $\delta^{31}\text{P} = -64.2^{78}$ die stärkere Lewis-Säure für das Halogenid (Br^-).

32 entsteht auch bei der Umsetzung von PBr_3 mit Cyanid (Versuch 32):



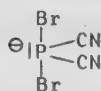
Es läßt sich dabei aber nicht isolieren (Versuch 32).

Für Verbindungen PX_2Y_2^- ist eine ψ -trigonal-bipyramidale Umgebung des Phosphors (mit äquatorialem freiem Elektronen-

paar) zu erwarten. Je nach ihrer relativen Apicophilie nehmen darin die Substituenten X die beiden äquatorialen oder apicalen Positionen ein. Bei vergleichbarer Apicophilie ist auch denkbar, daß sie sich gleiche Positionen mit Y teilen. Über die relative Apicophilie von CN und Br gibt es keinen sicheren Anhalt¹²⁶. Im allgemeinen steigt die Apicophilie mit der Elektronegativität an ($\chi_{\text{CN}} = 3.17^{27}$, $\chi_{\text{Br}} = 2.74$). Diese Regel ist aber nicht eindeutig und gerade im vorliegenden Vergleich sicher nicht tragfähig. Für $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ sind deshalb wie für PX_2Y_2^- -Ionen generell drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:



I



II



III

und sein
Enantiomer

Anhand der im IR-Spektrum von 32 gefundenen 3 CN-Banden (2173, 2069, 2057 cm^{-1} , Nujol/Hostafilon) scheidet Konfiguration I aus, für die aufgrund der Kollinearität der $\text{P}(\text{CN})_2$ -Einheit nur eine CN-Frequenz zu erwarten ist. Damit wird Struktur II wahrscheinlich. In diesem Fall (BrPBr -Einheit kollinear) zeigt Dicyanphosphid seinen Pseudohalogencharakter. Denn zu den typischen Reaktionen der Halogenid-Ionen X^- zählt ihre Vereinigung mit einem Halogen-Molekül X_2 zu den linearen Trihalogenid-Ionen X_3^- . Sind unterschiedliche Halogene beteiligt, so bildet das elektropositivere - hier $\text{P}(\text{CN})_2$ - das Mittelglied.

V. 3. 1. Struktur von [18]Krone-6-Natrium-dicyano-dibromophosphat(III) 32

Kristalle von 32 wurden in THF-Diethylether gezüchtet. Sie haben die Zusammensetzung $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br}_2 \cdot 2 \text{ THF}$. Aus den mit Mutterlauge benetzten Aggregaten wurden für eine Röntgenstrukturanalyse (W.S. Sheldrick) geeignete Kristalle herausgebrochen.

[18-6]NaP(CN)₂Br₂ · 2 THF kristallisiert in der Raumgruppe P2/c mit den Gitterkonstanten $a = 940.7(4)$, $b = 903.7(3)$, und $c = 1863.4(6)$ pm; $V = 1581.7(10) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 1.42$ gcm⁻³. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer P2₁ in θ -2 θ -Betrieb mit monochromatischer Cu-K α -Strahlung gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 44.4$ cm⁻¹] angebracht, es resultierten 1766 Reflexe ($3.5 \leq 2\theta \leq 125.0$). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.071$, $R_w = 0.074$ verfeinert. Die Gewichte waren gegeben durch die Gleichung $w = k\{\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2\}^{-1}$.

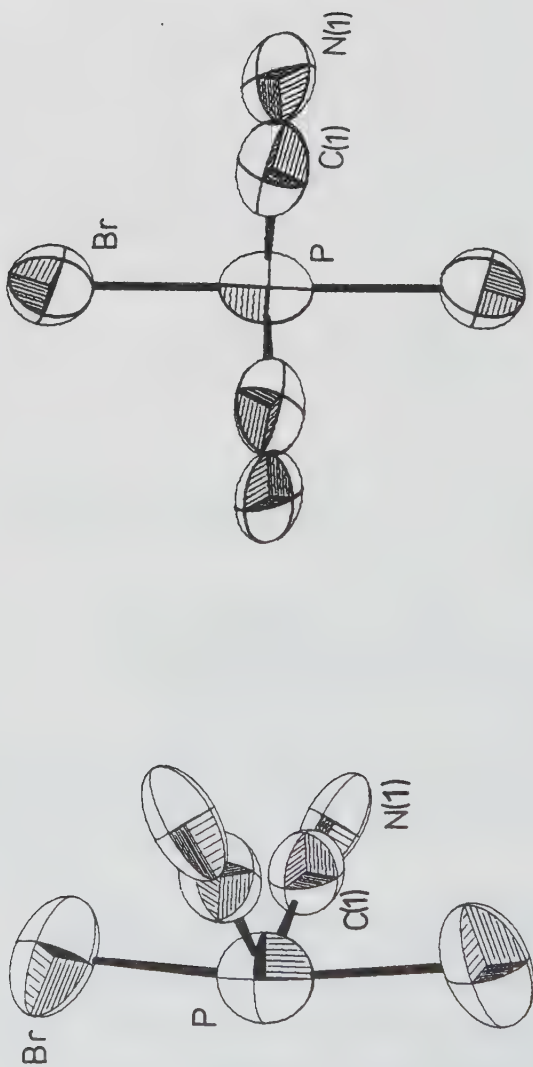
Das Gitter ist aus [18-6]Na(THF)₂⁺-Kationen *) und P(CN)₂Br₂⁻-Anionen aufgebaut. Das Anion liegt auf einer kristallographischen C₂-Achse und zeigt die erwartete ψ -trigonal-bipyramidale Koordination des Phosphors mit den Bromid-Liganden in apicalen Positionen (s. Abb. 11). Damit bestätigt sich die aus dem IR-Spektrum gefolgerte Annahme einer gewinkelten P(CN)₂-Einheit. Bindungsabstände und -winkel gibt Tabelle 14 wieder, in Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

Tabelle 14: Molekülgeometrie von P(CN)₂Br₂[⊖] in 32

a) Abstände [pm]			b) Bindungswinkel [°]			
P	-Br	249.6(1)	Br	-P	-Br'	171.4(1)
P	-C(1)	177.5(9)	C(1)-P	-C(1')		101.4(6)
C(1)-N(1)		114.3(11)	Br	-P	-C(1)	86.3(2)
			Br	-P	-C(1')	88.3(2)
			P	-C(1)-N(1)		169.9(8)

Der Achsenwinkel Br P Br' und insbesondere der äquatoriale CPC-Winkel sind beträchtlich kleiner als 180° und 120° der idealen Geometrie. Hierin äußert sich die stereochemische

*) [18-6]Na(THF)₂[⊕] von 32 ist im Anhang unter F. 1. beschrieben.



a)

b)

Abb. 11: ORTEP-Zeichnung von $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^\ominus$ in $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br}_2 \cdot 2 \text{THF}$ 32
 Ansicht a): Winkelhalbierende CPC in der Zeichenebene
 Ansicht b): Winkelhalbierende CPC senkrecht zur Zeichenebene

Wirksamkeit des freien Elektronenpaars^{*)}). Die PBr_2 -Ebene steht nahezu senkrecht (Diederwinkel 88.7°) auf der äquatorialen PCl_2 -Ebene, in deren Schnittgeraden die kristallographische C_2 -Achse liegt. Die C_{2v} -Symmetrie ist damit geringfügig gestört^{*)}).

Beim Vergleich mit der Struktur des $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Anions (s. II. 3., S. 29) fällt auf, daß die oxidative Addition von Brom den CPC-Winkel um 6.4 bzw. 6.2° gegenüber 12 bzw. 36 aufweitet. Die PC-Bindungen werden um durchschnittlich 3.5 bzw. 9.7 pm länger. Die ermittelte Winkelspreizung fällt damit kleiner aus, als man für die Änderung der Koordinationsgeometrie von ψ -tetraedrisch nach (diäquatorial) ψ -trigonal-bipyramidal erwarten würde. Im allgemeinen weichen die Parameter der äquatorialen $\text{P}(\text{CN})_2$ -Einheit nicht sonderlich von denen des $\text{P}(\text{CN})_3$ ³⁸ ab. Im Gegensatz dazu erweist sich die (axiale) PBr-Bindung mit $249.6(1)$ pm um 12% länger als in PBr_3 (220 pm)¹²⁷. Längere PBr-Abstände findet man nur noch in PBr_4^- ^{*)} und $[\text{P}(\text{CN})_3\text{Br}]_2^{2-}$ (s. V. 5.). In allen anderen bekannten Strukturen sind die Abstände kürzer ($206 - 223$ pm)¹²⁸. Die ermittelte $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ -Struktur stimmt damit gut überein mit der angenommenen Geometrie des Übergangszustandes bei der nucleophilen Substitution an $\text{P}(\text{III})$ -Verbindungen: nahezu kollineare, lange und gleichlange Bindungen zwischen Phosphor und Br-Liganden, die eintretendes Nucleophil und Abgangsgruppe darstellen; die Cyangruppen zeigen sich davon kaum berührt.

Im Kristall bestehen keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ -Anionen (vgl. dazu die Strukturen von $\text{P}(\text{CN})_3\text{Br}^-$ und PBr_4^- , s. V. 5. und Teil C. 2.).

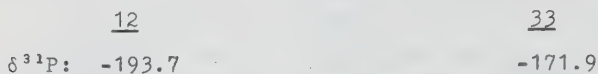
Die Koordinationsgeometrie des Natriumkations^{**)} von 32 entspricht näherungsweise der einer stumpfen hexagonalen Bipyramide, wie dies, von der dreifachen Fehlordnung eines der beiden THF-Moleküle abgesehen, auch für das Kation von [18]Krone-6- $\text{NaP}(\text{CN})_2$ 12 (s. II. 3.) gefunden wurde.

*) Vgl. hierzu die in C. 2. beschriebene Struktur von PBr_4^- .

**) s. S. 79 und Fußnote auf S. 79

V. 4. Umsetzung von Dicyanphosphid mit Iod

Setzt man [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid 12 mit Iod im Molverhältnis 1:1 um, erhält man in Analogie zu Umsetzung (29) sehr hydrolyseempfindliches [18]Krone-6-Natrium-dicyanodiodophosphat(III) 33 (Versuch 33).

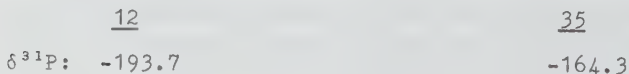
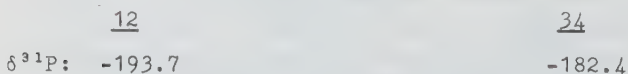


Auch hier dominiert die Säure-Base-Wechselwirkung Phosphan $[P(CN)_2I, \delta^{31}P = -115.8^{78}]$ - Halogenid (I^-).

Im IR-Spektrum von 33 findet man zwei CN-Banden ($2160, 2075\text{ cm}^{-1}$, Nujol/Hostaflon). Daraus geht eindeutig die gewinkelte Anordnung der $P(CN)_2$ -Einheit hervor. Die röntgenstrukturanalytische Überprüfung dieses Befundes steht noch aus, da sich die von 33 erhaltenen Kristalle stets als unbrauchbar (Verwachsungen) erwiesen.

V. 5. Umsetzungen von Dicyanphosphid mit Halogencyanen

[18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid 12 addiert bei Raumtemperatur ein Mol Brom- oder Iodcyan. Es entstehen dabei die sehr hydrolyseempfindlichen Tricyanohalogenophosphate(III) 34 und 35 (Versuche 34, 35).



34 und 35 können auch durch Addition von Halogenid an Phosphortricyanid dargestellt werden. Sie sind also nicht formal, sondern auch tatsächlich Addukte aus $P(CN)_3$ und Halogenid (s. V. 9. und V. 10.).

Wie für die Ionen $P(CN)_2X_2^-$ ist auch für $P(CN)_3X^-$ eine ψ -trigonal-bipyramidale Struktur zu erwarten. Während dort aber gleiche Positionen mit gleichen Liganden (CN äquatorial, Br apical) besetzt werden können, ist dies hier nicht mehr möglich. Hier muß eine CN-Gruppe in den Apex ausweichen.

V. 5. 1. Struktur von [18]Krone-6-Natrium-tricyanobromophosphat(III) und -tricyanoiodophosphat(III)

Aus den bei Raumtemperatur gesättigten Lösungen von 34 und 35 in THF erhielt man beim Abkühlen geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen (W.S. Sheldrick). Sie blieben mit Mutterlauge benetzt. Bei 35 wurde ein Kristallfragment vermessen. Die Kristalle haben die Zusammensetzung $[18-6]NaP(CN)_3Br \cdot 2 THF$ und $[18-6]NaP(CN)_3I \cdot 2 THF$.

[18]Krone-6-Natrium-tricyanobromophosphat(III) 34 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmca$ mit den Gitterkonstanten $a = 1367.9(1)$, $b = 2063.5(1)$, $c = 2227.6(2) pm$; $V = 6287.8(7) \cdot 10^6 pm^3$, $Z = 8$, $D_{ber} = 1.31 gcm^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ in θ -2 θ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochromatischer $Cu-K\alpha$ -Strahlung. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur $[\mu(Cu-K\alpha) = 26.1 cm^{-1}]$ angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 1853 unabhängige Reflexe ($3.5 \leq 2\theta \leq 125.0^\circ$). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.064$, $R_w = 0.063$ verfeinert.

[18]Krone-6-Natrium-tricyanoiodophosphat(III) 35 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmca$ mit den Gitterkonstanten $a = 1385.0(2)$, $b = 2068.0(2)$, $c = 2238.8(3) pm$; $V = 6412.3(15) \cdot 10^6 pm^3$, $Z = 8$, $D_{ber} = 1.32 gcm^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ in θ -2 θ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochro-

matischer Mo-K α -Strahlung und sind ohne empirische Absorptionskorrektur. Es ergaben sich 1314 Reflexe ($3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$). Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Synthesen gelöst und zu $R = 0.059$, $R_w = 0.053$ verfeinert.

Beide Verbindungen kristallisieren isomorph. Das Gitter ist aus $[18-6]\text{Na}(\text{THF})_2^+$ -Kationen ^{*)} und $[\text{P}(\text{CN})_3\text{Br}]_2^{2-}$ - bzw. $[\text{P}(\text{CN})_3\text{I}]_2^{2-}$ -Anionen aufgebaut mit vier Dimer-Formeleinheiten des Anions in der Elementarzelle. Das Kation zeigt kristallographische C_h -, das Anion C_{2h} -Symmetrie. Im Kation ist Na^+ von $[18]\text{Krone-6}$ und senkrecht dazu von zwei Tetrahydrofuranmolekülen achtfach O-koordiniert, was schon bei $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2 \cdot \text{THF}$ 12 (s. II. 3.) und $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{THF}$ 32 (s. V. 3. 1.) gefunden wurde.

Entgegen der Erwartung einer ψ -trigonal-bipyramidalen liegt ψ -oktaedrische Phosphorkoordination infolge Dimerisierung des $\text{P}(\text{CN})_3\text{X}^-$ -Anions vor. Die Koordination des Phosphors läßt sich durch ein Oktaeder beschreiben, das von drei facialen Cyangruppen, zwei Halogenatomen X und dem freien Elektronenpaar gebildet wird; über eine gemeinsame X_2 -Kante sind zwei dieser ψ -Oktaeder so miteinander verknüpft, daß sich die apicalen Cyangruppen in trans-Stellung befinden (s. Abb. 12 und 13). Kantenverknüpfte ψ -Oktaeder wurden bisher nur bei $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$ ¹²⁹ und im Schichtverband von SbS_2^{130} entdeckt; auch in diesen Fällen haben die apicalen Liganden trans-Anordnung ^{**)}.

*) $[18-6]\text{Na}(\text{THF})_2^+$ von 34 und 35 ist im Anhang unter F. 2. beschrieben.

**) AX_4E -Verbindungen liegen sonst monomer ψ -trigonal-bipyramidal, eckenverknüpft ψ -oktaedrisch oder flächenverknüpft oktaedrisch vor.

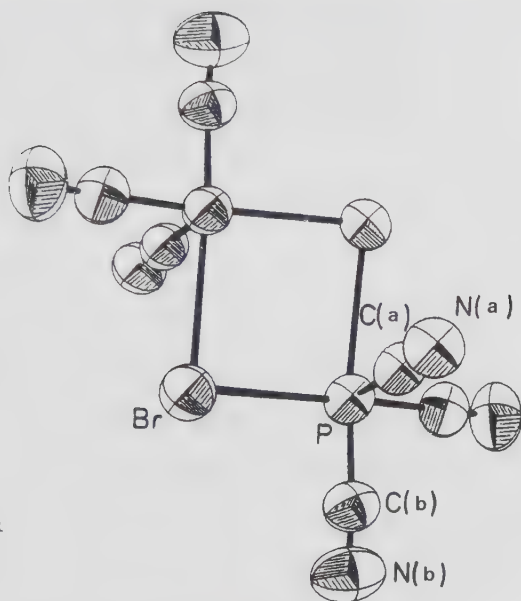


Abb. 12: ORTEP-Zeichnung von $[\text{P}(\text{CN})_3\text{Br}]_2^{2-}$ in 34

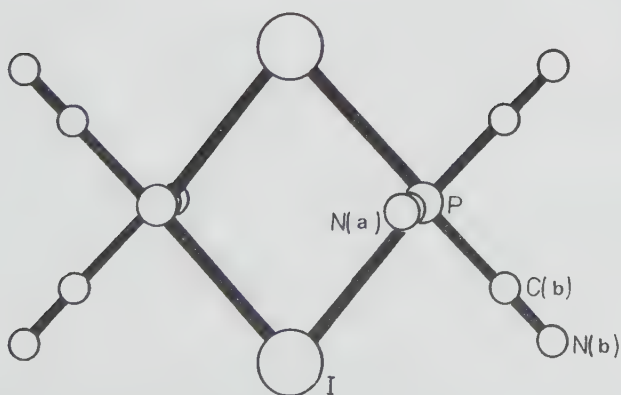


Abb. 13: Struktur von $[\text{P}(\text{CN})_3\text{I}]_2^{2-}$ in 35

Tabelle 15: Molekülgeometrie der Anionen in

$\{[18-6]\text{Na}(\text{THF})_2\}_2 \{ \text{P}(\text{CN})_3\text{X} \}_2$ und von $\text{P}(\text{CN})_3$ ³⁸
(Mittelwerte) zum Vergleich

	X = Br	X = I	P(CN) ₃
a) Abstände [pm]			
PX	305.8(1)	326.2(3)	
PC basal	182.3(6)	183.5(13)	178.8(28)
PC apical	181.0(8)	184.6(18)	
CN basal	112.5(8)	112.7(13)	114.9(45)
CN apical	112.8(10)	110.6(16)	
b) Bindungswinkel [°]			
PXP	80.1(1)	82.0(1)	
XPX	99.9(1)	98.1(1)	
XPC basal	84.4(2)	85.2(4)	
XPC apical	83.5(1)	84.3(3)	
CPC basal	91.0(4)	91.3(8)	93.5(20)
CPC apical	92.9(2)	92.7(5)	
PCN basal	173.5(5)	172.3(11)	171.6(30)
PCN apical	179.8(2)	179.2(15)	
c) Abweichungen [pm] von der C ₂ X ₂ -Basisebene (entgegen der Apexrichtung)			
P	8.1	6.6	
N	7.6	10.7	

Die dimeren $\text{P}(\text{CN})_3\text{X}^-$ -Anionen sind die ersten Beispiele ψ -oktaedrischer Phosphat(III)-Spezies. Wie aufgrund der Elektronenpaarabstoßung zu erwarten, liegt das Phosphor-

atom etwas unterhalb der Ebene der Pyramidenbasis (s. Tabelle 15). Die basalen PCN-Gruppen sind so abgewinkelt, daß ihre N-Atome ebenfalls nach unten aus dieser Ebene heraus-treten. Die apicale PCN-Gruppe ist hingegen linear und etwas in Richtung auf die Verknüpfungskante geneigt. Während in ψ -Oktaedern die apicale Bindung sonst regelmäßig kürzer ist als die äquatorialen Bindungen, unterscheiden sich die PC-Abstände hier nicht signifikant.

In Einklang mit seiner Synthese nach V. 9., V. 10. kann man das $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]_2^{2-}$ -Ion als zwei durch eine symmetrische Halogenid-Doppelbrücke ^{*)} verbundene $\text{P}(\text{CN})_3$ -Moleküle auffassen. Tatsächlich weichen die $\text{P}(\text{CN})_3$ -Einheiten darin sowohl für $\text{X} = \text{Br}$, als auch für $\text{X} = \text{I}$ nur wenig vom freien $\text{P}(\text{CN})_3$ ab (s. dazu die Tabellen 15 und 19 auf den Seiten 86 und 100): So verengen sich die CPC-Winkel nur um etwa 1° . Die PC-Bindungen werden um durchschnittlich 4 pm länger, die CN-Bindungen um durchschnittlich 3 pm kürzer, weisen also auf eine schwächere Bindung zwischen P und CN hin. Die Abstände von P zu I sind erheblich größer als bei allen bisher bekannten PI-Bindungen; eine längere PBr-Bindung findet man nur noch in $\text{PBr}_4^{-*})$. Der Wert der PX-Bindung entspricht ungefähr der Mitte zwischen der Einfachbindungs-länge in PX_3 ($\text{X} = \text{Br}$: 222, $\text{X} = \text{I}$: 243 pm) und der Summe der Van der Waals-Radien ($\text{X} = \text{Br}$: 385, $\text{X} = \text{I}$: 405 pm). Offensichtlich kommt die für P(III) unerwartet hohe Koordinationszahl 5 weniger durch eine starke PX-Bindung als vielmehr aufgrund des geringen dafür erforderlichen Reorganisationsaufwands zustande (vgl. hierzu die Diskussion der geometrischen Umordnung an $\text{P}(\text{CN})_3$ in $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]_n^{n-}$, $n = 1, 2$ in V. 8. 1. 1. S. 99 ff.).

Für die festen $\text{P}(\text{CN})_3\text{X}^-$ -Salze findet man $\delta^{31}\text{P} = -177$ ($\text{X} = \text{Br}$) und -168 ($\text{X} = \text{I}$); in Lösung ändern sich diese Verschiebungen nur wenig ($\delta^{31}\text{P} = -182.4$ und -164.3), was dafür spricht, daß das dimere Anion in Lösung erhalten bleibt.

*) Vgl. hierzu die in C. 2. beschriebene Struktur von PBr_4^- .

V. 6. Umsetzung von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6 /
Kaliumfluorid

Die Reaktion von $P(CN)_3$ mit [18]Krone-6-Kaliumfluorid bzw. [18]Krone-6 und Kaliumfluorid sollte [18]Krone-6-Kalium-tricyanofluorophosphat(III) liefern:



Bereitet man eine gekühlte Lösung von äquimolaren Mengen $P(CN)_3$ und [18]Krone-6, in der die stöchiometrische Menge KF suspendiert wird, so beobachtet man ab ca. $-10^\circ C$ eine Umsetzung ^{*)}, indem sich die Suspension zu klären beginnt und die Lösung zunächst eine leicht gelbe Tönung annimmt, die allmählich in ein tiefes Braun übergeht. Was sich indessen aus der Reaktionslösung isolieren läßt, ist neben [18]Krone-6 [18]Krone-6-Kalium-dicyanphosphid 36 (Versuch 36a). Seine Bildung wäre denkbar aus $P(CN)_3F^-$, das in einer 1,1-Eliminierung Fluorcyan abspaltet:



Für ein intermediäres $P(CN)_3F^-$ gibt es allerdings keinen Hinweis. Verfolgt man die Reaktion mit Hilfe der ^{31}P -NMR-

*) Nimmt man anstelle von KF NaF, beobachtet man keine Reaktion.

Diese Reaktivitätsabstufung findet auch Mayer¹³¹ bei der Umsetzung von $C(CN)_4$ mit Alkalihalogeniden. Während mit KF und CsF schon bei RT (Festkörper) Reaktion eintritt, bleibt diese bei NaF aus:



FCN fällt nur in geringer Menge (ca. 5%) an, da es zum größten Teil polymerisiert.

Tieftemperaturspektroskopie, findet sich keine ^{19}F -gekoppelte Phosphorresonanz. Statt dessen beobachtet man breite Signale im Bereich von $\delta^{31}\text{P} = -155.9$ bis -201.5 , die nicht zugeordnet werden können (Versuch 36b). Ab -14°C ist Dicyanphosphid ($\delta^{31}\text{P} = -191.9$) nachweisbar.

FCN^* -Gasentwicklung ist nicht feststellbar.



36

$\delta^{31}\text{P}$:

-137.6

-194.8

Die im IR-Spektrum mit hoher Intensität erscheinenden CN-Valenzschwingungen von 36 ($\nu_s = 2113$, $\nu_{as} = 2090 \text{ cm}^{-1}$, Nujol / Hostafilon) sind gegenüber den entsprechenden von $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ 12 um 7 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Dagegen bleibt die Kopplung der beiden Schwingungen mit $\Delta\nu = 23 \text{ cm}^{-1}$ gleich (s. Tabelle 1 auf S. 19 und Tabelle 9 auf S. 52).

Die Struktur von $[\text{18-6}]\text{KP}(\text{CN})_2$ 36 ist unter II. 3. S. 26 ff. beschrieben.

V. 7. Gleichgewichtsverhältnisse in $\text{P}(\text{CN})_3$ / $[\text{18}]\text{Krone-6-NaX-Systemen (X = Cl, Br, I)}$

Die Umsetzungen von Phosphortricyanid mit den homologen Halogeniden nehmen einen anderen Verlauf. Untersucht wurden die Stöchiometrien $\text{P}(\text{CN})_3 : [\text{18-6}]\text{NaX}$ 1 : 0.5, 1 : 1 und 1 : 2 mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie (X = Cl, Br, I; Versuche 37, 38, 39). Anstelle von $[\text{18}]\text{Krone-6-Natriumchlorid}$ kam ein äquimolares Gemisch aus $[\text{18}]\text{Krone-6}$ und Natriumchlorid zur Verwendung. Die angegebenen Verschiebungen

*) $\text{FCN}^{132} : \text{Kp}_{760} = -44^\circ\text{C}$

wurden eine Woche nach dem Ansetzen der Reaktionslösungen gemessen. Dies war notwendig, weil im Falle des Chlorids der eigentlichen Reaktion das Einstellen des Lösegleichgewichts vorgeschaltet ist. Unmittelbar nach dem Herstellen der Reaktionsgemische beobachtet man noch nicht die Endverschiebungen.

[18]Krone-6-Natriumbromid und [18]Krone-6-Natriumiodid wurden separat dargestellt. Sie lösen sich im verwendeten Solvens, die Phosphorspektren konnten hier unmittelbar nach dem Ansetzen der Lösungen aufgenommen werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 14 graphisch dargestellt.

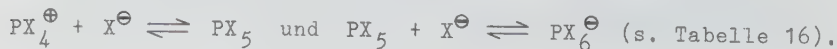
Die Umsetzungen von Phosphortricyanid mit den [18]Krone-6-Natriumhalogeniden verlaufen gleichsinnig. Wichtig bei der Stöchiometrie 1:0.5 ist das Auftreten eines einzigen Signals bei höherem Feld als das des Phosphortricyanids [$\delta^{31}\text{P}(\text{THF}) = -141.0$ bei Br^- und I^- bzw. $\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_3\text{CN}) = -137.6$ bei Cl^-]. Dieses wandert bei der Stöchiometrie 1:1 zu höherem Feld und ändert sich bei 1:2 praktisch nicht mehr.

Im Gegensatz zu F^- reagieren Cl^- , Br^- und I^- mit Phosphortricyanid unter Bildung des $\sigma^*\lambda^3$ -Phosphors. Es liegt ein mobiles Gleichgewicht zwischen $\text{P}(\text{CN})_3\text{X}^-$ und $\text{P}(\text{CN})_3$ vor. Dafür spricht das Auftreten eines einzigen Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum insbesondere bei 1:0.5. Bei der Stöchiometrie 1:1 ist, wie bereits oben gesagt, nahezu die Endverschiebung erreicht. Das mobile Gleichgewicht



liegt also weit auf der rechten Seite.

Die Anlagerung des Halogenids X^- an Phosphortricyanid erhöht die Ladungsdichte am Phosphor. Dies äußert sich in der Verschiebung des Phosphorsignals zu höherem Feld. Diese Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals beobachtet man auch bei der Addition eines Halogenidions von der Tetra- zur Pentakoordination und von der Penta- zur Hexakoordination:



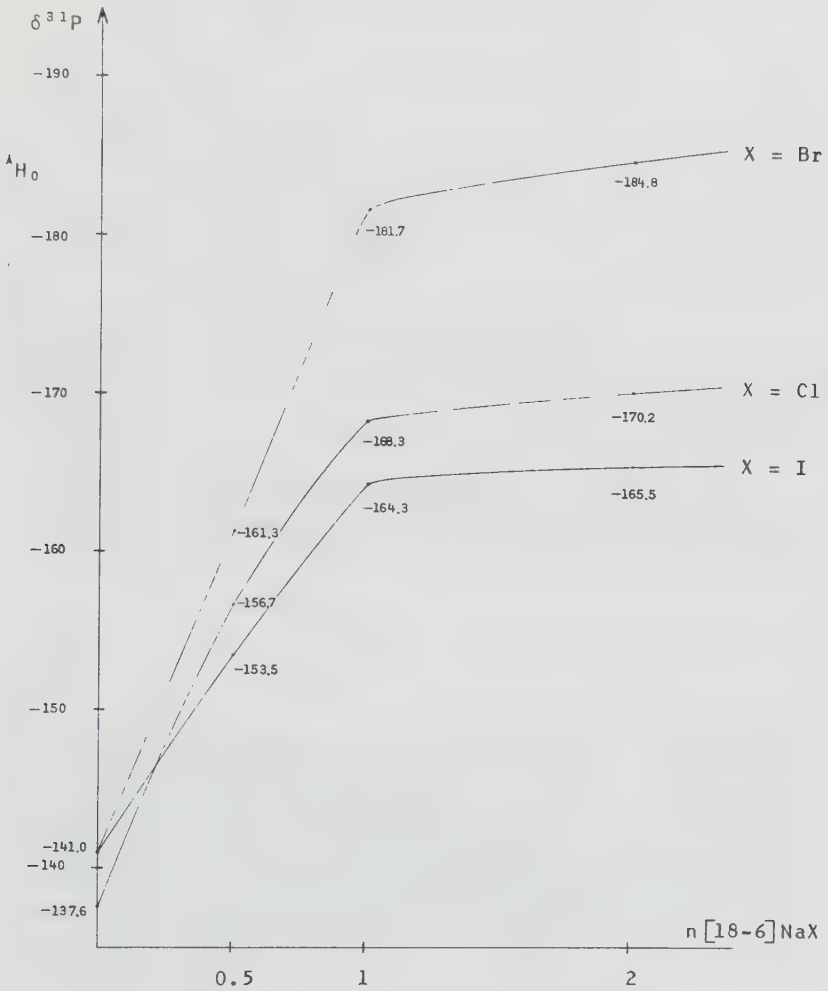
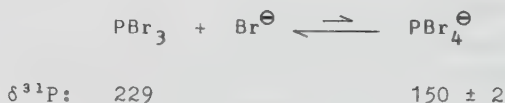


Abb. 14: Phosphorverschiebungen in $\text{P}(\text{CN})_3 / [18-6]\text{NaX}$ - Systemen

Tabelle 16: Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz bei der Addition von $\text{X}^{\ominus}$ an $\text{PX}_4^{\oplus}$ und PX_5

X :	F Lit.	Cl Lit.	Br Lit.	OMe Lit.
$\text{PX}_4^{\oplus}$		96 135 88.6 136	-76.5 140 -100.0 141	1.6 143
PX_5	-35.1 133	-80 137	-101 133 -131 142	-67 24
$\text{PX}_6^{\ominus}$	-143.7 134	-281 135 -300 138 -305 139	*)	-145 24

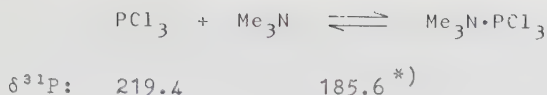
Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals finden auch Dillon und Waddington¹¹⁶ bei der Anlagerung von Bromid an Phosphortribromid:



Hierbei handelt es sich allerdings um ein weniger mobiles Gleichgewicht, wie aus dem Erscheinen zweier Resonanzen (für PBr_3 und PBr_4^-) gefolgert werden muß.

Eine Verschiebung der Phosphorresonanz zu höherem Feld beobachtet auch Holmes¹¹⁷ bei der Anlagerung von Trimethylamin an Phosphortrichlorid:

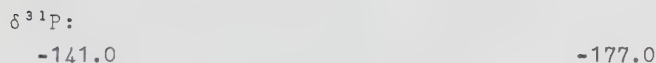
*) Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von PBr_5 in CH_3CN wurden als Beleg für die Existenz von PBr_6^- angeführt, vgl. G.S. Harris und D.S. Payne, J. Chem. Soc. 1956, 4617 .



Hier liegt wieder ein mobiles Gleichgewicht vor, da nur eine Phosphorresonanz bei höherem Feld registriert wird.

V. 8. Umsetzungen von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6 / Natriumchlorid und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH Cl}$

Suspendiert man in einer Lösung äquimolarer Mengen $\text{P}(\text{CN})_3$ und [18]Krone-6 die gleiche Molmenge feinst gepulvertes NaCl, bleiben davon nach zwei Tagen 35% ungelöst zurück. Aus dem Filtrat läßt sich in 20%iger Ausbeute das sehr hydrolyseempfindliche [18]Krone-6-Natrium-tricyanochlorophosphat(III) 37 isolieren (Versuch 40).



Die Phosphorresonanz von 37 ist etwas mehr zu hohem Feld verschoben als im Vorversuch, was offenbar auf das andere Lösungsmittel(THF) zurückzuführen ist.

37 zeigt nicht das von 34 und 35 bekannte gute Kristallisiervermögen. Auch die Qualität der Kristalle ist nicht entsprechend, so daß eine Röntgenstrukturanalyse von 37 bis jetzt nicht möglich war.

Die Umsetzung von Phosphortricyanid mit [(Triphenylphos-

*) Der Autor gibt nur die Verschiebungsänderung relativ zu PCl_3 an ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 33.8$). Mit $\delta^{31}\text{P} = 219.4$ für PCl_3 ergibt sich obige Verschiebung.

phoranyliden)methyl]-trimethylphosphonium-chlorid^{*)} im Mol-verhältnis 1 : 1 liefert das farblose, gut kristallisierende Tricyanochlorophosphat(III) 38 (Versuch 41). Es ist weit weniger hydrolyseempfindlich als 37.



38

$\delta^{31}\text{P}$:

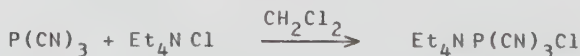
-137.6

19.9 / -192.7

Sein Phosphorsignal liegt hier deutlich höher als in 37. Das wird versuchsweise so gedeutet, daß $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_3^+$ eine weniger starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkung im Ionenpaar bewirkt als $[\text{18-6}]\text{Na}^+$.

In verdünnter Lösung setzt sich 38 soweit wieder mit den Ausgangskomponenten ins Gleichgewicht, daß beim Versuch, sie umzukristallisieren statt ihrer $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH Cl} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ erhalten wird.

Tricyanochlorophosphat(III) wurde auch von Platt¹⁴⁶ dargestellt, und zwar als Tetraethylammoniumsalz.



$\delta^{31}\text{P}$:

-191.8

Das ^{31}P -NMR-Festkörperspektrum dieser Verbindung zeigt neben einem Signal bei $\delta = -192$ weitere bei -156 (mutmaßlich für $\text{P(CN)}_2\text{Cl}_2^-$, s. S. 76 f.) und -37, die auf eine Dismutation in fester Phase hinweisen. Wird die Substanz wieder in CH_2Cl_2 gelöst, so findet man für die Lösung wieder nur das Signal bei $\delta = -191.8$ ¹⁴⁶.

*) [(Triphenylphosphoranyliden)methyl]-triphenylphosphonium-Salze^{144, 145} sind darstellbar nach:



V. 8. 1. Struktur von [(Triphenylphosphoranylidene)methyl]-triphenylphosphonium-tricyanochlorophosphat(III)

Ein in Versuch 41 erhaltener Kristall von 38 wurde röntgenographisch vermessen (W.S. Sheldrick).

[(Triphenylphosphoranylidene)methyl]-triphenylphosphonium-tricyanochlorophosphat(III) 38 kristallisiert mit einem Mol CH_3CN triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1245.7(2)$, $b = 1466.9(3)$, $c = 1192.7(2)$ pm; $\alpha = 95.65(2)$, $\beta = 113.31(2)$, $\gamma = 104.22(2)^\circ$; $V = 1892.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex-Diffraktometer P2₁ in θ - 2θ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochromatischer Cu-K α -Strahlung. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 22.5 \text{ cm}^{-1}$] angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 5390 unabhängige Reflexe ($3.5 \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$) mit $F^2 \geq 1.5\sigma(F^2)$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.054$, $R_w = 0.052$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k\{\sigma^2(E_0) + 0.0002E_0^2\}^{-1}$ gegeben.

Im Tricyanochlorophosphat(III)-Anion^{*)} findet man ψ -trigonal-bipyramidal konfigurierten Phosphor (s. Abb. 15). Die Dimerisierung des Anions über die Halogenliganden wie bei $\text{P}(\text{CN})_3\text{Br}^-$ und $\text{P}(\text{CN})_3\text{I}^-$ (s. V. 5. 1.) bleibt hier also aus.

Die Achse Cl-P-C(1) der ψ -trigonalen Bipyramide ist deutlich in Richtung der äquatorialen Liganden geknickt. Dem entspricht ein Winkel in der äquatorialen $\text{P}(\text{CN})_2$ -Einheit, der um 4.5° größer ist als die CPC-Winkel des $\text{P}(\text{CN})_3$. Gegenüber diesen sind die apical-äquatorialen Winkel C(1)-P-C(2) und C(1)-P-C(3) um durchschnittlich 4° verengt (s. Tabelle 17). Auf diese Winkelverhältnisse paßt die Annahme einer hohen stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronen-paars^{**) .}

*) Das Kation $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_3^+$ von 38 ist im Anhang unter F. 3. beschrieben.

**) Vgl. hierzu die in C. 3. beschriebene Struktur von PCl_4^- .

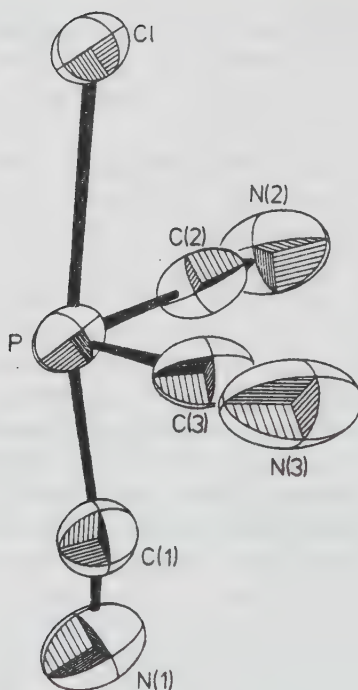


Abb. 15: Struktur des $\text{P(CN)}_3\text{Cl}^-$ - Anions in 38

Die PCl-Bindung ist mit 262.5(1) pm sehr lang (in PCl_3 203.9¹⁶⁹ bzw. 204.3 pm¹⁴⁷; vgl. hierzu die noch längere PCl-Bindung des in C. 3. beschriebenen PCl_4^-). Die dem Chlorliganden gegenüberstehende apicale Cyangruppe ist durch die Bindungslängen deutlich von den äquatorialen abgesetzt. Während die PC- und auch die CN-Abstände der letzteren denen des P(CN)_3 entsprechen, ist die im Apex stehende CN-Gruppe um durchschnittlich 13 pm weiter vom Phosphor entfernt, die CN-Bindung mit 106.0(6) pm um 8 pm kürzer. Die thermischen Bewegungen von N(1) sind weniger ausgeprägt als von N(2) und N(3) (s. Abb. 15). Das alles weist auf einen stärker anionischen Charakter der axialen Cyan-

Tabelle 17: Molekülgeometrie von $\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}^\ominus$ in 38 und von $\text{P}(\text{CN})_3^{38}$ (Mittelwerte) zum Vergleich

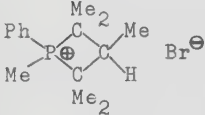
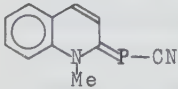
$\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}^\ominus$			$\text{P}(\text{CN})_3$
a) Abstände [pm]			
P	-Cl	262.5(1)	
P	-C(1)	191.5(5)	
P	-C(2)	178.5(4)	178.8(28)
P	-C(3)	178.1(5)	
C(1)	-N(1)	106.0(6)	
C(2)	-N(2)	113.9(5)	114.9(45)
C(3)	-N(3)	113.8(8)	
b) Bindungswinkel [°]			
Cl	-P-C(1)	168.2(1)	
Cl	-P-C(2)	82.7(1)	
Cl	-P-C(3)	82.8(1)	
C(1)	-P-C(2)	89.9(2)	
C(1)	-P-C(3)	89.1(2)	93.5(20)
C(2)	-P-C(3)	98.0(2)	

gruppe hin, wie er zu den Vorstellungen paßt, daß die nucleophile Addition von Cl^- an das $\text{P}(\text{CN})_3$ eine Substitution einleitet, bei der - wenn sie weiterliefe - die gegenüberliegende Cyangruppe letzten Endes nucleofug als CN^- austreten würde. In diesem Sinne stellt Tricyanochlorophosphat(III) ein gutes Modell für den Übergangszustand bei der nucleophilen Substitution an P(III)-Verbindungen dar.

Der Abstand P-C(1) ist mit 191.5(5) pm erheblich länger als alle anderen bisher gefundenen P-CN-Abstände und zählt zu den längsten P-C-Abständen überhaupt (s. Tabelle 18).*)

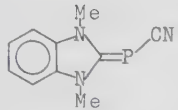
*) vgl. hierzu die PC-Abstände in Verbindungen des zweifach koordinierten Phosphors auf S. 31 ff..

Tabelle 18: P-CN-Abstände im Vergleich zu langen P-C-Abständen

	d PC [pm]	d PC _{CN} [pm]	Lit.
Ph ₅ P	198.7		148
P(CF ₃) ₃	193.7		148
	192		148
Et ₃ PSe	191		148
(PCF ₃) ₅	190.6		148
P(CN) ₃ Cl [⊖]		191.5 178.5 ; 178.1	s. S. 97
[P ₂ C ₁₀ N ₁₀] ₂ ^{2⊖}		167.0 - 188.6	s. V. 11.
[P(CN) ₃ I] ₂ ^{2⊖}		183.5 ; 184.6	s. S. 86
[P(CN) ₃ Br] ₂ ^{2⊖}		182.3 ; 181.0	s. S. 86
P(CN) ₂ Br [⊖]		177.5	s. S. 79
PF ₂ CN		181.5	149
P(CN) ₃		178.8	38
(CH ₃) ₂ PCN		178.3	150
	175.8	176.2	s. S. 57, 65

Fortsetzung von Tabelle 18 auf Seite 99

Fortsetzung von Tabelle 18

	177.1	168.0	s. S. 57, 65
$\text{P}(\text{CN})_2^-$ (12)		172.2 ; 175.8	s. S. 26
$\text{P}(\text{CN})_2^-$ (36)		169.1 ; 166.5	s. S. 27

V. 8. 1. 1. $\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}^- / [\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]_2^{2-}$ -Strukturvergleich (X = Br, I) hinsichtlich der Reorganisation an $\text{P}(\text{CN})_3$

Die Addition von Halogenid an $\text{P}(\text{CN})_3$ erhöht die Koordination des Phosphors von 3 auf 4 (ψ -trigonale Bipyramide) bzw. 5 (ψ -Oktaeder). Von den Winkelverhältnissen her fügt sich $\text{P}(\text{CN})_3$ ($\angle\text{CPC}$: 93.5°) besser in den ψ -Oktaeder (alle CPC-Winkel 90° bei idealer Geometrie) als in die ψ -trigonale Bipyramide (CPC-Winkel zweimal 90° und einmal 120° bei idealer Geometrie). Entscheidend für die Abschätzung des Reorganisationsaufwands an $\text{P}(\text{CN})_3$ sind aber die Bindungslängenänderungen, da hierfür höhere Energiebeträge aufzuwenden sind als für Winkeldeformationen. Tabelle 19 gibt diesbezüglich einen Vergleich der ψ -trigonal-bipyramidalen $\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}^-$ -Struktur mit denen der ψ -oktaedrischen Anionen $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]_2^{2-}$, X = Br, I. Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 15 und 17 auf den Seiten 86 und 97 entnommen. Hinter jeder Bindungslänge ist die Verlängerung bzw. Verkürzung gegenüber $\text{P}(\text{CN})_3$ angegeben. Es zeigt sich, daß die Abstandsänderungen in den "winkelgünstigen" $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]_2^{2-}$ -Anionen keineswegs zu vernachlässigen sind. Sie lassen in guter Näherung eine Approximation der P-C- bzw. C $\equiv$ N-Energiekurve durch das parabolische Potential des harmonischen

Tabelle 19: Geometrische Umordnung an $P(CN)_3$ 38 (Mittelwerte) beim Einbau in $P(CN)_3X$ ^{des}_n
 (n = 1, 2)

	ψ -oktaedrisch: n = 2			ψ -trigonal- bipyramidal: X = Cl; Δ	P(CN) ₃
	X = Br; Δ	X = I; Δ			
a) Abstände, Δ_{PC} , Δ_{CN} [pm]					
PC basal	182.3	183.5	178.5	-0.3	178.8
	3.5	4.7	178.1	-0.7	
PC apical	181.0	184.6	191.5	12.7	
$\Sigma \Delta_{PC} $	9.2	15.2		13.7	
CN basal	112.5	112.7	113.9	-1	114.9
	-2.4	-2.2	113.8	-1.1	
CN apical	112.8	110.6	106.0	-8.9	
$\Sigma \Delta_{CN} $	6.9	8.7		11.0	
b) Bindungswinkel [°]					
CPC basal	91.0	91.3	98.0	4.5	93.5
	-2.5	-2.2	89.9	-3.6	
CPC apical	92.9	92.7	89.1	-4.4	
	-0.6	-0.8			

Oszillators ^{*)} zu, so daß man die Auslenkungen Δ_{PC} bzw. Δ_{CN} mit den dafür aufzuwendenden Energien korrelieren kann. Den unterschiedlichen Kraftkonstanten von P-C-Einfach- und C≡N-Dreifachbindung wird durch getrennte Summenbildung $\Sigma|\Delta_{PC}|$, $\Sigma|\Delta_{CN}|$ Rechnung getragen.

Übereinstimmend mit der Geometrie der ψ -trigonalen Bipyramide findet man in $P(CN)_3Cl^-$ eine deutliche und zwei geringfügige PC-Änderungen. $\Sigma|\Delta_{PC}|$ ist zwar größer als in $[P(CN)_3Br]_2^{2-}$, bleibt aber bemerkenswerterweise hinter $\Sigma|\Delta_{PC}|$ von $[P(CN)_3I]_2^{2-}$ zurück. Dagegen liegt $P(CN)_3Cl^-$ mit $\Sigma|\Delta_{CN}|$ vorn. Wegen der größeren Kraftkonstante der CN-Dreifachbindung sollte hier der Energieunterschied gegenüber $[P(CN)_3I]_2^{2-}$ größer sein als in der Δ_{PC} -Energiebilanz.

Was die Winkelverhältnisse auf den ersten Blick suggerieren, bestätigt die detaillierte Betrachtung: In der ψ -trigonalen Bipyramide des $P(CN)_3Cl^-$ ist $P(CN)_3$ mit höherem Reorganisationsaufwand eingebaut als in den ψ -Oktaedern $[P(CN)_3X]_2^{2-}$.

V. 9. Umsetzungen von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6-NaBr und $(Ph_3P)_2CHBr$

Phosphortricyanid reagiert mit den Donorhalogeniden [18]Krone-6-NaBr bzw. $(Ph_3P)_2CHBr$ unter Bildung der Tri-cyanobromophosphate(III) 34 (s. V. 5. S. 82 und V. 5. 1. S. 83) bzw. 39 (Versuche 42, 43).



34

$\delta^{31}P$:

-141.0

-181.2

*) Die potentielle Energie eines harmonischen Oszillators

ist gegeben durch: $E_{pot} = \frac{1}{2} k(r-r_0)^2$.



39

 $\delta^{31}\text{P}$:

-137.6

19.9 / -176.5

Neben der oxidativen Addition von Bromcyan an Dicyanphosphid (s. Gl. 32 auf S. 82) ist dies die zweite Möglichkeit, Tricyanobromophosphat(III) darzustellen. 34 ist in Kapitel V. 5. beschrieben. Seine Phosphorverschiebung ($\delta = -181.2$) stimmt gut überein mit der im Vorversuch (s. V. 7. S. 91) der Stöchiometrie 1:1 gefundenen ($\delta = 181.7$).

Wie schon beim Tricyanochlorophosphat(III) festgestellt (s. V. 8.), ist auch hier die Verbindung mit dem $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}^+$ -Kation erheblich weniger hydrolyseempfindlich. Sie kristallisiert gut.

Tricyanobromophosphat(III) kennt man wie Tricyanochlorophosphat(III)¹⁴⁶ auch als Tetraalkylammonium-Salz¹⁵¹. Tabelle 20 bringt eine Zusammenstellung der ^{31}P -NMR-Verschiebungen.

Tabelle 20: $\delta^{31}\text{P}$ der Anionen $\text{P(CN)}_3\text{Cl}^\ominus$, $\text{P(CN)}_3\text{Br}^\ominus$ als

[18]Krone-6-Natriumsalz in THF, Tetraalkyl-
ammoniumsalz in CH_2Cl_2 und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}^\oplus$ -Salz
in CH_3CN

Kation (Lsgm.)	$\text{P(CN)}_3\text{Cl}^\ominus$	$\text{P(CN)}_3\text{Br}^\ominus$
[18-6] $\text{Na}^\oplus$ (THF)	-177.0	-181.2
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}^\oplus$ (CH_3CN)	-192.7	-176.5
$\text{R}_4\text{N}^\oplus$ (CH_2Cl_2)	-191.8 ¹⁴⁶	-179.4 ¹⁵¹

Von allen $\sigma^4\lambda^3$ -Cyanohalogenophosphaten ist 39 das einzige, bei dem die Cyankohlenstoffresonanz registriert wur-

de. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abb. 16 auf S. 104) zeigt ein Dublett bei $\delta = 113.7$ mit $^1J_{\text{PC}} = 56.0\text{ Hz}$, dies entspricht einem Cyankohlenstoff an P(III) (s. Tabelle 21; vgl. hierzu die Zusammenstellung auf S. 18). Die bei tieferem Feld liegenden Pseudotriplets (A-Teil eines ABB'-Systems) sind der Reihe nach den ipso-, meta-, ortho- und para-Kohlenstoffen des Kations $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}^+$ zuzuordnen^{152, 153, 154, 155}. Die Verschiebungen sind zusammen mit denen der entsprechenden Phenylkohlenstoffe von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHP}(\text{CN})_2$ 40 und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2[\text{P}_2(\text{CN})_{10}]$ 41 (s. V. 11.) der Tabelle 22 zu entnehmen. Die Resonanz des zentralen Ylid-Kohlenstoffs wurde in keinem Fall beobachtet.

Tabelle 21: ^{13}C -chemische Verschiebung von CN in P(III)CN-Verbindungen und Kopplungskonstante $^1J_{\text{PC}}$

P(III)CN	$\delta^{13}\text{C}$	$^1J_{\text{PC}} [\text{Hz}]$	Lit.
$\text{P}(\text{CN})_3$	111.7	60.1	s. S. 18
$\text{CH}_3\text{P}(\text{CN})_2$	114.8	66.6	s. S. 18
$\text{PhP}(\text{CN})_2$	113.7	60.9	26
$\text{Et}_2\text{NP}(\text{CN})_2$	116.5	74.9	26
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{CN})_2$	113.9	65.7	*)
<u>39</u>	113.7	56.0	

*) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{CN})_2$ ist darstellbar aus $\text{P}(\text{CN})_3$ und Aceton (Versuch 44):



Abb. 16: ^{13}C -NMR-Spektrum von

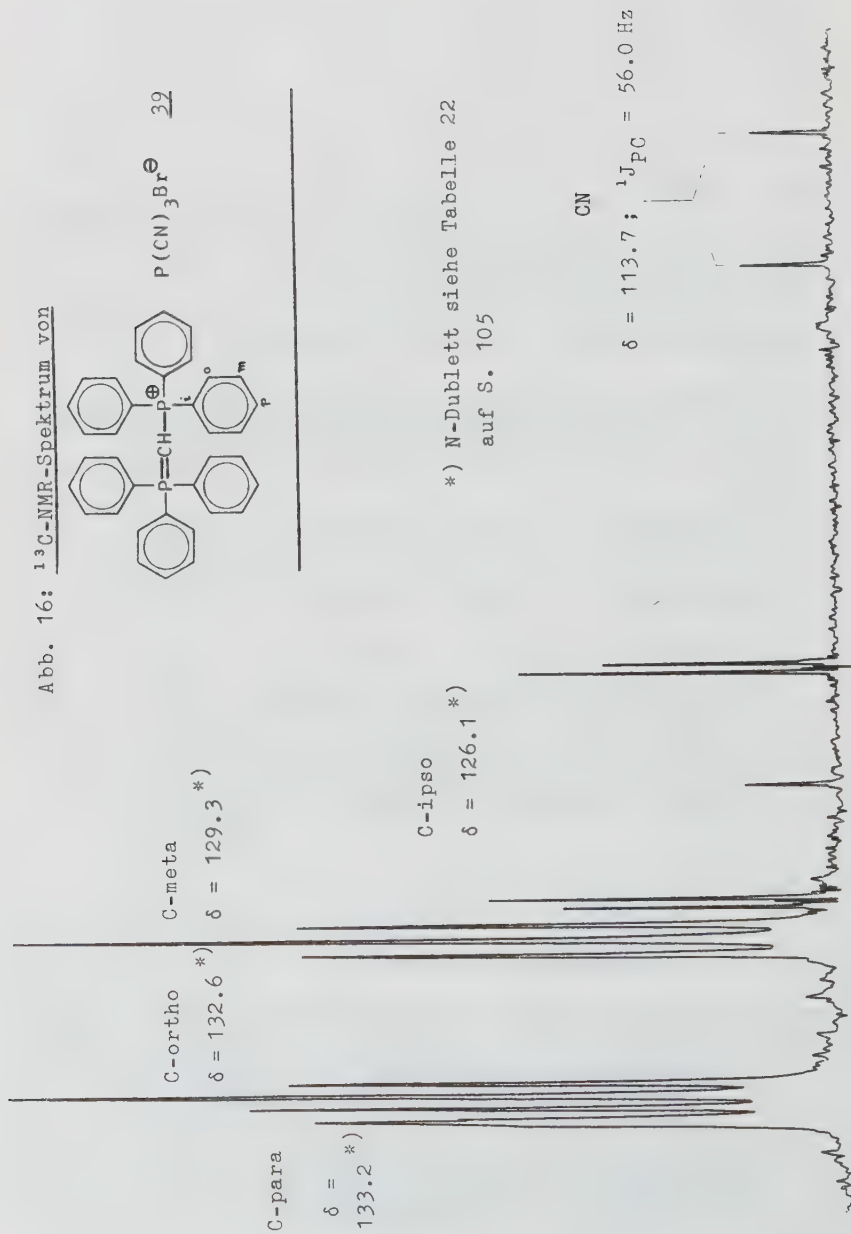
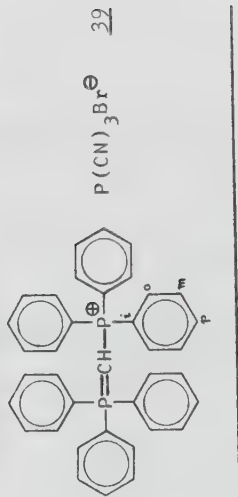


Tabelle 22: $\delta^{13}\text{C}$ und N-Dublett der Kationkohlenstoffe in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHP}(\text{CN})_3\text{Br}$ 39,
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHP}(\text{CN})_2$ 40 und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]$ 41

Verb. (Lsgm.)	C-ipso $N = J_{\text{PC}} + J_{\text{PCPC}} $	C-ortho $N = J_{\text{PCC}} + J_{\text{PCPC}} $	C-meta $N = J_{\text{PCCC}} + J_{\text{PCPC}} $	C-para $N = J_{\text{PCCCC}} + J_{\text{PCPCCCC}} $
<u>39</u> (CDCl_3)	126.1 102.6 Hz	132.6 10.5 Hz	129.3 12.6 Hz	133.2 2.2 Hz
<u>40</u> (CDCl_3)	126.3 102.5 Hz	132.8 10.4 Hz	129.5 12.7 Hz	133.3 2.0 Hz
<u>41</u> ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)	127.5 105.0 Hz	133.6 11.0 Hz	130.0 12.8 Hz	133.6 *)

*) Pseudotriplett nicht mehr aufgelöst

V. 10. Umsetzung von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6-NaI

Setzt man Phosphortricyanid mit der äquimolaren Menge [18]Krone-6-NaI um, bildet sich das in Kapitel V. 5. beschriebene [18]Krone-6-Natrium-tricyanoiodophosphat(III) 35 (Versuch 45).



35

$\delta^{31}\text{P}$:

-141.0

-164.2

V. 11. Umsetzungen von Phosphortricyanid mit [18]Krone-6-NaCN und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH CN}$

Die Reaktion von P(CN)_3 mit dem Pseudohalogenid CN^- bleibt nicht auf der Stufe des σ^{λ^3} -Addukts stehen. Das nur bis ca. -12°C beständige Tetracyanophosphat(III) $\text{P(CN)}_4^{-*}, **)$ ($\delta^{31}\text{P} = -243.4$) zerfällt bei höherer Temperatur rasch in Dicyanphosphid^{**)} und weitere Phosphorverbindungen, die sich mit ihren ^{31}P -Resonanzen im extremen Hochfeld zu erkennen geben ($\delta^{31}\text{P} = -247.2, -291.7, -300.3, -307.8, -323.1, -326.7$; Versuch 46). Das Reaktionsgeschehen besteht demnach nicht einfach in der reduktiven Abspaltung von Dicyan aus Tetracyanophosphat(III) nach

*) Bei dem von Wilkie und Parry²⁶ dargestellten " KP(CN)_4 " handelt es sich um KP(CN)_2 , vgl. hierzu die Fußnote auf S. 16.

**) Bei der Umsetzung von P(CN)_3 mit $\text{Bu}_4\text{N CN}$ in CH_2Cl_2 beobachtet Platt¹⁵⁶ die Resonanzen $\delta = -238.6$ (unbeständig) und -193.5 (beständig). Er schließt sich der von uns zuerst gefundenen und ihm mitgeteilten Zuordnung an.



Eine Dicyanentwicklung wurde übrigens auch nie beobachtet.

Mit P(CN)_3 und $[18-6]\text{NaCN}$ im Molverhältnis 1 : 1 erhält man eine tiefbraune Reaktionslösung, aus der sich nur schwierig und in geringer Ausbeute als einziges Produkt $[18-6]\text{NaP(CN)}_2$ 12 isolieren läßt (Versuch 47).



Führt man dagegen die Umsetzung von P(CN)_3 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHCN}$ durch, gelingt vor der Abtrennung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHP(CN)}_2$ 40 die Isolierung einer luftstabilen gelben Substanz 41, der die Analyse die Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHP(CN)}_5$ zuweist (Versuch 48). Sein bei -10°C aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt Signale bei $\delta = 20.5$, -291.2 und -307.0 . Die erstgenannte Verschiebung ist dem Kation $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}^+$ zuzuordnen, die beiden übrigen dem Anion. Von den auf S. 106 erwähnten, in Versuch 46 beobachteten Signalen beziehen sich also $\delta = -291.7$ und -307.8 auf das Anion. Bei RT verschwinden diese Phosphorsignale innerhalb von ca. 15 min, 41 ist also in Lösung bei RT instabil. Das bei der gleichen Temperatur (-10°C) aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum weist nur die Phenylkohlenstoffsignale des Kations $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}^+$ aus.

Im bei RT aufgezeichneten ^{13}C -NMR-Spektrum von 40 werden nur die entsprechenden Resonanzen registriert. Die Daten beider Verbindungen sind in Tabelle 22 auf S. 105 zusammengefaßt.

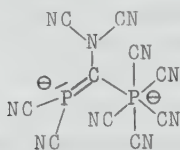
Die IR-Daten des Anions von 40 sind mit denen der anderen P(CN)_2^- -Salze in Tabelle 9 auf S. 52 enthalten.

V. 11. 1. Struktur der Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHP(CN)}_5$

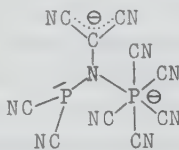
Aus einer bei -10°C gesättigten Lösung von 41 wurden beim Abkühlen auf -23°C gute Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (W.S. Sheldrick) gewonnen.

41 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 2719.8(6)$, $b = 1944.4(6)$, $c = 1400.9(5)$ pm; $\beta = 96.57(3)^\circ$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.26 \text{ g cm}^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex-Diffraktometer $P2_1$ gemessen unter Verwendung von monochromatischer Cu-K α -Strahlung. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 16.7 \text{ cm}^{-1}$] angebracht. Die Struktur wurde zu $R = 0.083$, $R_w = 0.082$ für 6283 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 120^\circ$) verfeinert. Die Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome (des Kations^{*)}) wurden nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse wird das Anion von 41 als $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ identifiziert. Die Topologie der Atomzentren zeigt, daß im $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ -Dianion sechsfach koordinierter mit dreifach koordiniertem Phosphor über ein Brückenatom, das zwei Cyangruppen trägt, verbunden ist. Für dieses Zentrum kommt sowohl C als auch N in Frage, da beide Atomsorten röntgenographisch ununterscheidbar sind, d. h. aus der Röntgenstrukturbestimmung geht nicht hervor, welche der Formeln I, II die Konstitution von $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ wiedergibt.



I



II

Die für das Dianion gefundenen ^{31}P -NMR-Verschiebungen $\delta = -291.2$ und -307.0 schließen II aus, da die Resonanzen dreifach koordinierten Phosphors mit zwei CN- und einem N-

*) Das Kation $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_3^+$ von 41 ist im Anhang unter F. 4. beschrieben.

Substituenten sicher nicht in diesem extremen Verschiebungsbereich zu erwarten sind (einzige Vergleichsverbindung: $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$ mit $\delta = -5.3$, s. S. 9; vgl. in diesem Zusammenhang auch die Verschiebungen von $\text{X-P}(\text{CN})_2$ mit den elektro-negativen Resten $\text{X} = \text{CF}_3$, Ph, Br, Cl in Tabelle 7 auf S. 40). II würde in diesem Bereich nur die Resonanz des hexa-koordinierten Phosphors zeigen^{*)}. Dagegen läßt sich I mit den zwei beobachteten Hochfeldverschiebungen vereinbaren. Das Fragment mit dem dreiwertigen negativ geladenen Phos-phor stellt formal ein Dicyanphosphid dar, das am Carben $(\text{NC})_2\text{N}-\bar{\text{C}}-\text{P}(\text{CN})_5$ koordiniert ist. Die mit der Koordinations-erhöhung einhergehende Ladungsvermehrung am Dicyanphosphid-Phosphor bewirkt eine zusätzliche Abschirmung und $\delta^{31}\text{P}$ soll-te beträchtlich kleiner sein als -193.7 ($\delta^{31}\text{P}$ von $\text{P}(\text{CN})_2^-$).

Abbildung 17 zeigt die Struktur von $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ im Kri-stall. Der PC-Abstand zwischen P(6) und C(5) von 167.0(7) pm liegt im Bereich von PC-Bindungslängen in Methylenphospho-ranen, die sich zwischen 162.4 und 173.6 pm bewegen^{157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164}. Damit ist dieser Ausschnitt des $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ -Anions als Methylenphosphoranid-Struktur-element $\text{>C}=\bar{\text{P}}^\ominus$ anzusprechen.

Für die $\sigma^3\lambda^3$ -Koordinationsgeometrie des Methylenphospho-ranid-Phosphors gibt es zumindest kein strukturell unter-suchtes Vorbild. Am nächsten kommen Anionen $\text{R}_2\bar{\text{P}}^\ominus\text{X}$ mit $\text{X} = \text{O}, \text{S}$.

*) Eine vergleichbar starke Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz hexakoordinierter Phosphorverbindungen findet man nur bei PCl_6^- ($\delta = -281$ bis 305 , s. Tabelle 16 auf S. 92).

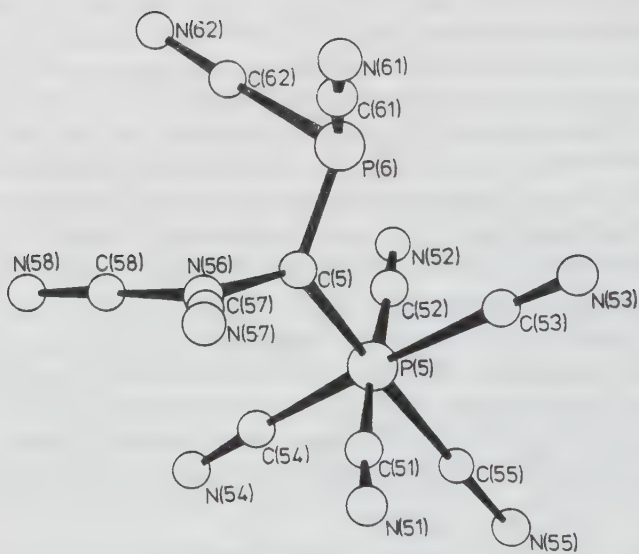


Abb. 17: Struktur des Dianions $[P_2C_{10}N_{10}]^{2-}$ von 41
im Kristall

Tabelle 23: Molekülgeometrie von $[P_2C_{10}N_{10}]^{2-}$ in 41

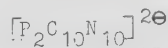
a) Abstände [pm]

C(5) -P(5)	174.9(7)		
C(51)-P(5)	183.9(9)	C(51)-N(51)	116.8(12)
C(52)-P(5)	187.8(10)	C(52)-N(52)	113.5(13)
C(53)-P(5)	188.6(9)	C(53)-N(53)	112.3(12)
C(54)-P(5)	182.7(9)	C(54)-N(54)	113.3(12)
C(55)-P(5)	184.9(9)	C(55)-N(55)	114.4(12)
C(5) -P(6)	167.0(7)		
C(61)-P(6)	175.4(12)	C(61)-N(61)	113.7(16)
C(62)-P(6)	174.7(10)	C(62)-N(62)	112.3(14)
C(5) -N(56)	143.3(10)		
C(57)-N(56)	140.9(14)	C(57)-N(57)	112.1(13)
C(58)-N(56)	143.4(12)	C(58)-N(58)	111.7(12)

b) Bindungslängen [°]

C(5) -P(5) -C(55)	178.1(4)	C(54)-P(5)-C(5)	93.3(4)
C(51)-P(5) -C(52)	175.5(4)	C(54)-P(5)-C(55)	88.5(4)
C(53)-P(5) -C(54)	175.1(4)	C(5) -P(6)-C(61)	104.3(5)
C(51)-P(5) -C(5)	91.8(3)	C(5) -P(6)-C(62)	103.3(4)
C(51)-P(5) -C(55)	88.9(4)	C(61)-P(6)-C(62)	93.7(5)
C(52)-P(5) -C(5)	92.7(4)	C(51)-P(5)-C(53)	90.3(4)
C(52)-P(5) -C(55)	86.6(4)	C(53)-P(5)-C(52)	89.2(4)
C(53)-P(5) -C(5)	91.5(4)	C(52)-P(5)-C(54)	89.2(4)
C(53)-P(5) -C(55)	86.8(4)	C(54)-P(5)-C(51)	90.9(4)
P(5) -C(5) -P(6)	118.7(4)		
P(5) -C(5) -N(56)	117.7(5)		
P(6) -C(5) -N(56)	123.6(6)		
C(5) -N(56)-C(58)	118.5(8)		
C(5) -N(56)-C(57)	120.9(7)		
C(57)-N(56)-C(58)	119.3(8)		

V. 11. 2. Diskussion einer formalen Bildungsweise von



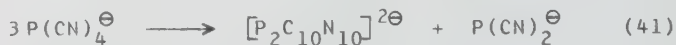
Im Dianion $[P_2C_{10}N_{10}]^{2-}$ sind P(V) und P(III) über einen sp^2 -Kohlenstoff verbunden. Formal entstammt dieser einer Cyangruppe eines - bis jetzt noch unbekannten - $P(CN)_6^-$ -Anions. Die beiden Valenzen am Stickstoff sind mit zwei Cyangruppen abgesättigt. Am zentralen Brückenkohlenstoff sitzt eine $P(CN)_2$ -Einheit.

Nach dieser formalen Aufgliederung kann man sich das Dianion $[P_2C_{10}N_{10}]^{2-}$ aus $P(CN)_6^-$ und $P(CN)_4^-$ zustande gekommen denken: Der Phosphor des Tetracyanophosphats(III) greift an einem Cyankohlenstoff von Hexacyanophosphat(V) an, der Cyanstickstoff übernimmt zwei Cyangruppen vom angreifenden Nucleophil $P(CN)_4^-$. $P(CN)_4^-$ entsteht als erste (instabile) Verbindung bei der Umsetzung von $P(CN)_3$ mit Cyanid. Sein Reaktionspartner $P(CN)_6^-$ könnte durch Disproportionierung nach



gebildet werden. Hierbei entstünde gleichzeitig das bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung von Versuch 47 (s. Gleichung (40) auf S. 107) bzw. Versuch 48 (s. S. 107) isolierte Dicyanphosphid.

Die Bildung der Anionen $[P_2C_{10}N_{10}]^{2-}$ und $P(CN)_2^-$ kann somit versuchsweise durch Gleichung (41) beschrieben werden:



$$\delta^{31}P: \quad -243.4 \quad \quad -291.2 ; -307.0 \quad \quad -194.2$$

C

$\sigma^4\lambda^3$ -Phosphate $P(CN)_{4-n}X_n^\ominus$ —

Strukturbilder einer Addition von

$X^\ominus$ an $P(CN)_{4-n}X_{n-1}$

1. Zur nucleophilen Substitution an P(III)-Verbindungen

Wie in der Einleitung von Kapitel V. bereits erwähnt, lassen sich PX_3 -Verbindungen ($X = \text{Halogen, OR oder } NR_2$) außerordentlich leicht nucleophil substituieren¹¹² (s. S. 73). Man stellt sich vor, daß die Substitution eine ψ -trigonalbipyramidale Struktur durchläuft, in der das angreifende Nucleophil und der austretende Rest X die Achse bilden und das freie Elektronenpaar des Äquators stereochemisch wirksam ist (s. hierzu das Schema auf S. 73).

Die dargestellten und strukturell untersuchten $\sigma^4\lambda^3$ -Phosphate $P(CN)_2Br_2^-$ (s. S. 77 ff.) und $P(CN)_3Cl^-$ (s. S. 93 ff.) bestätigen nun insoweit die damals entwickelte Vorstellung. Dies gilt in gleicher Weise für das inzwischen strukturell bekannte Anion PBr_4^- ^{116, 165} (s. S. 74) und das von Platt dargestellte PCl_4^- , dessen Struktur kürzlich veröffentlicht wurde^{166, 167}. Ihre Strukturen sind für die Diskussion in C. 4. erforderlich und werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

2. Struktur von $PBr_4^\ominus$ in $Pr_4N^\oplus PBr_4^\ominus$

Kristalle von Tetra-*n*-propylammonium-tetrabromophosphat(III) wurden in CH_2Cl_2 gezüchtet. Vermessen wurde ein geeignetes Kristallfragment (W.S. Sheldrick¹⁶⁵).

$Pr_4N^+ PBr_4^-$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ mit den Gitterkonstanten $a = 1970.1(4)$, $b = 1520.3(2)$ und $c = 1344.4(2)$ pm; $V = 4026.6(11) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$, $D_{\text{ber}} = 1.77$ gcm⁻³. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer P2₁ in θ - 2θ -Betrieb gesammelt unter Verwendung monochromatischer Cu-K α -Strahlung. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 98.2$ cm⁻¹] angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 1783 unabhängige Reflexe ($3.5 \leq 2\theta \leq 125.0^\circ$) mit $I \geq 2.5\sigma(I)$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.064$, $R_w = 0.063$ verfeinert. Die Gewichte waren gegeben durch die Gleichung

$w = k\{\sigma^2(F_o) + 0.0005 F_o^2\}^{-1}$. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffe erhielten anisotrope Temperaturfaktoren.

Aufgrund des IR- und insbesondere des Ramanspektrums ließ sich voraussagen, daß PBr_4^- keinen regulären Tetraeder bildet und wahrscheinlich C_{2v} -Symmetrie hat¹¹⁶.

Die ermittelte Struktur entspricht zwar im wesentlichen der erwarteten ψ -trigonalen Bipyramide, weicht aber viel stärker als $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ (s. S. 81) von der C_{2v} -Symmetrie ab.

Es gibt zwei Sätze von Br-Liganden. Im äquatorialen findet man normale PBr-Bindungen (ca. 220 pm¹²⁷), die Bindungsabstände des axialen ähneln denen des $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ (ca. 250 pm, s. S. 79). Die beiden äquatorialen Bindungen sind verschie-

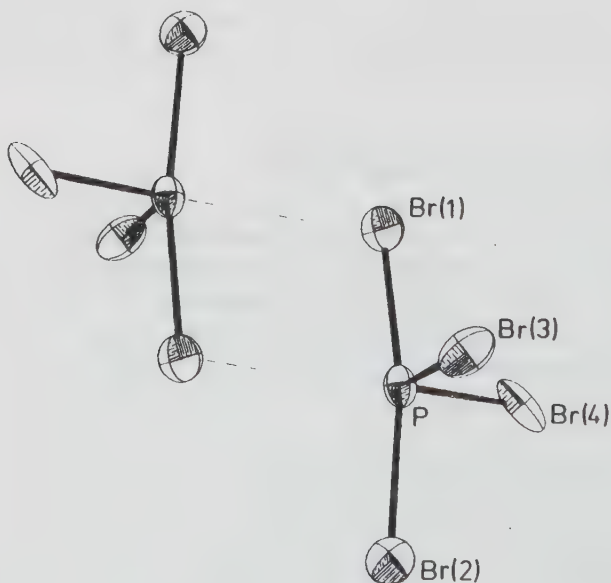


Abb. 18: ORTEP-Zeichnung von PBr_4^- in $\text{Pr}_4\text{N}^+\text{PBr}_4^-$

den lang. Transständig zur längeren befindet sich jeweils ein axialer Br-Ligand eines zweiten PBr_4^- -Anions in einem Abstand von 346.0(4) pm. Diese PBr-Distanz ist um 56% länger als in PBr_3 , aber noch 10% kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (385 pm). Es bestehen also zwei schwache intermolekulare PBr-Bindungen, die für die Assoziation zweier PBr_4^- -Anionen um ein kristallographisches Inversionszentrum verantwortlich sind. Sie könnten darüber hinaus der Grund für die Ungleichheit der äquatorialen PBr-Bindungen sein.

Tabelle 24: Molekülgeometrie von PBr_4^-

a) Abstände [pm]		b) Bindungswinkel [°]	
P-Br(1)	252.7(4)	Br(1)-P-Br(2)	170.0(1)
P-Br(2)	262.0(4)	Br(1)-P-Br(3)	93.9(1)
P-Br(3)	222.1(3)	Br(1)-P-Br(4)	93.3(1)
P-Br(4)	225.5(3)	Br(2)-P-Br(3)	92.9(1)
P.....Br(1')	346.0(4)	Br(2)-P-Br(4)	92.8(1)
		Br(3)-P-Br(4)	99.4(1)
		Br(1').....P-Br(1)	83.9(1)
		Br(1').....P-Br(2)	88.5(1)
		Br(1').....P-Br(3)	92.5(1)
		Br(1').....P-Br(4)	167.9(1)

Abweichend von der Struktur des dimeren $\text{P(CN)}_3\text{Br}^-$ -Ions (s. S. 85 und 87), die durch symmetrische Br-Brücken gekennzeichnet ist, gibt es hier eine eindeutige Zuordnung des Bromids und die Situation im Kristall ist eher durch diskrete PBr_4^- -Ionen bestimmt.

Noch ausgeprägter ist die Asymmetrie bei den axialen PBr-Bindungen. Der Br-Ligand mit dem kürzeren Abstand zum Phosphor stellt jeweils den Kontakt zum benachbarten PBr_4^- -Anion her.

In krassem Gegensatz zur $\text{P(CN)}_2\text{Br}_2^-$ -Struktur, in welcher alle Winkel zwischen axialen und äquatorialen Bindungen $< 90^\circ$ (86.3 - 88.3°, s. S. 79) sind, findet man in der PBr_4^- -Struk-

tur nur Winkel $> 90^\circ$ ($92.8 - 93.9^\circ$). Dies steht in klarem Widerspruch zur VSEPR-Theorie¹⁶⁸, die ein stereochemisch wirksames, d.h. die Struktur mitgestaltendes, freies Elektronenpaar vorhersagt (wie dies in $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ und $\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}^-$ tatsächlich zutrifft). Die Ligand-Ligand-Wechselwirkung dominiert hier über diesen Effekt und die ψ -trigonale Bipyramide ist deutlich verzerrt. Während die Knickung der Achse (170.0°) im Sinne einer Anti-Berry-Pseudorotation auf die Beteiligung der Tetraedergeometrie schließen läßt, legt der Äquatoriale Winkel (99.4°) den Anteil der ψ -Oktaedergeometrie des Assoziats nahe.

Die verminderte stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares wird auch erkennbar, wenn man den Phosphor als fünffach koordiniert ansieht. Wegen der intermolekularen PBr-Wechselwirkungen hat diese Betrachtungsweise eine gewisse Berechtigung. In dem verzerrten ψ -Oktaeder liegt das Phosphoratom 22.0 pm über der basalen Ebene $\text{Br}(1)\text{Br}(2)\text{Br}(4)\text{Br}(1')$ in Richtung auf den - bei dieser Koordination axialen - Liganden $\text{Br}(3)$, also vom freien Elektronenpaar entfernt. Dies steht im Gegensatz zur Situation in den dimeren Anionen $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]_2^{2-}$. Dort liegt das Phosphoratom unterhalb der basalen Ebene entsprechend dem stereochemischen Anspruch des freien Elektronenpaares (s. S. 86). Die Abstände der Br-Liganden von der besten Ebene sind $\text{Br}(1)$: 6.3, $\text{Br}(1')$: -5.1, $\text{Br}(2)$: 5.8, $\text{Br}(4)$: -7.0 und $\text{Br}(3)$: 243.5 pm.

Die an der Br-Brücke zum benachbarten Anion beteiligte axiale PBr-Bindung ist einerseits kürzer als die terminale axiale PBr-Bindung, andererseits bildet sie mit den Äquatorialen Bindungen gerinfügig größere Winkel als die terminale. Diese Verhältnisse erwecken den Eindruck, als bleibe die zur Bildung von PBr_4^- führende Addition von Bromid $[\text{Br}(2)]$ an PBr_3 $[\text{Br}(1)\text{Br}(3)\text{Br}(4)]$ (mit BrPBr-Winkeln von 101°) "vorzeitig" stehen.

3. Struktur von PCl_4^- in $\text{Et}_4\text{N}^+\text{PCl}_4^-$

Aus einer gesättigten Lösung von Et_4NCl in CH_2Cl_2 erhielt man nach Zugabe von PCl_3 und anschließendem Abkühlen geeignete Kristalle von Tetraethylammonium-tetrachlorophosphat(III) für die Röntgenstrukturanalyse (W.S. Sheldrick).

$\text{Et}_4\text{N}^+\text{PCl}_4^-$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit $a = 900.6(3)$, $b = 912.9(2)$ und $c = 892.6(3)$ pm; $\beta = 91.68(4)^\circ$, $V = 733.6(4) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 1.31$ gcm⁻³. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex-Diffraktometer P2_1 in θ - 2θ -Betrieb gemessen ($3.5 \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$) unter Verwendung monochromatischer Cu-K α -Strahlung. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 78.9$ cm⁻¹] angebracht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0.085$, $R_w = 0.081$ verfeinert für 939 unabhängige Reflexe mit $F^2 \geq 2.0\sigma(F^2)$. Die Gewichte waren durch den Ausdruck $w = k\{\sigma^2(F_o) + 0.0005 F_o^2\}^{-1}$ gegeben.

Anion wie Kation sind im Kristallgitter fehlgeordnet, das Anion um eine kristallographische C_2 -Achse (der makroskopischen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$) (s. Abb. 20). Für Cl(2) liegen die beiden Fehlordnungspositionen dabei nur 57(1) pm auseinander, so daß sie sich nicht ohne weiteres dem einen oder anderen der beiden fehlgeordneten Anionen zuordnen lassen; je nach Zuordnung ergeben sich für den P-Cl(2)-Abstand 211.8(2) (x, y, z) oder 227.1(4) pm (0.5 - x, y, 0.5 - z). Aufgrund der Bindungswinkel am Phosphor, die Cl(2) mit den übrigen Chlorsubstituenten einschließt, läßt sich Cl(2) jedoch eindeutig auf die Position x, y, z festlegen; die sich dafür ergebenden Winkel sind in Tabelle 25 enthalten. Im anderen Fall, also mit Cl(2) auf Position 0.5 - x, y, 0.5 - z würden sich dagegen folgende Winkel ergeben: Cl(2)-P-Cl(1) 157.2, Cl(2)-P-Cl(3) 106.9, Cl(2)-P-Cl(4) 102.8°. Die beiden zuletzt genannten stellen Winkel zwischen einer axialen und äquatorialen Bindung dar und es ist offensichtlich unrealistisch, daß sie deutlich größer sein sollten als der zwischen den zwei äquatorialen Bindungen (100.0°) und daß

sie außerdem so stark voneinander abweichen sollten.

Auch das Kation, das kristallographische C_2 -Symmetrie aufweist, nimmt je nach der Lage des Anions mit dem Besetzungsfaktor 0.5 die eine oder andere von zwei Positionen ein. Wegen der starken Überlagerung der Atompositionen des fehlgeordneten Kations konnten die Beiträge der Wasserstoffatome nicht in die Verfeinerung einbezogen werden. Deshalb, wegen der Fehlordnung und der schlechten Kristallqualität blieb der R-Wert mit 0.085 verhältnismäßig groß.

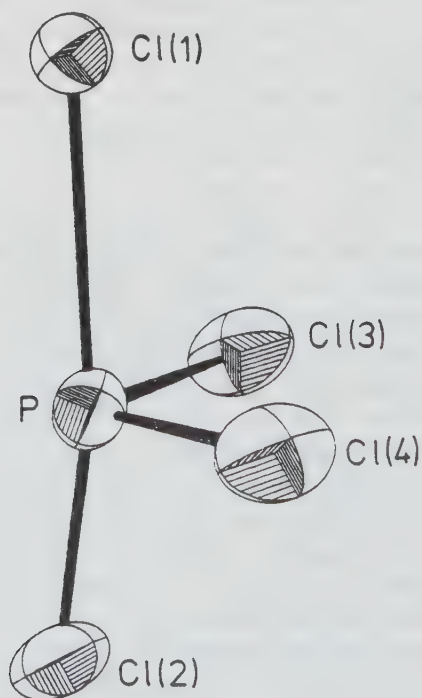


Abb. 19: Struktur von PCl_4^- in $Et_4N^+ PCl_4^-$

Tabelle 25: Molekülgeometrie von $\text{Et}_4\text{N}^+\text{PCl}_4^-$

a) Abstände [pm]	b) Bindungswinkel [°]		
Anion:			
Cl(1)-P	285.0(4)	Cl(1)-P-Cl(2)	171.4(2)
Cl(2)-P	211.8(4)	Cl(1)-P-Cl(3)	89.4(1)
Cl(3)-P	204.9(4)	Cl(1)-P-Cl(4)	89.6(1)
Cl(4)-P	204.4(4)	Cl(2)-P-Cl(3)	95.7(3)
		Cl(2)-P-Cl(4)	96.3(2)
		Cl(3)-P-Cl(4)	100.0(2)
Kation:			
C(1) -N	152.7(12)	C(1) -N -C(3)	111.5(5)
C(2) -C(1)	151.1(15)		105.4(5)
C(1')-N'	153.4(11)	C(1) -N -C(1')	111.7(10)
C(2')-C(1')	151.6(16)	C(3) -N -C(3)	111.4(10)
C(3) -N	151.6(11)	C(1')-N'-C(3')	103.6(5)
C(4) -C(3)	154.3(16)		112.9(5)
C(3')-N'	151.8(12)	C(1')-N'-C(1')	113.2(11)
C(4')-C(3')	154.8(17)	C(3')-N'-C(3')	111.1(10)
		C(2) -C(1) -N	115.0(8)
		C(4) -C(3) -N	113.8(8)
		C(2')-C(1')-N'	115.1(8)
		C(2')-C(1')-N'	112.4(8)

Das Anion PCl_4^- (Abb. 19) läßt zwar die erwartete ψ -trigonal-bipyramidale Koordination des Phosphors mit zwei axialen und zwei äquatorialen Chlorsubstituenten noch eindeutig erkennen, weicht aber in bemerkenswerter Weise von der Erwartung insofern ab, als eine der vier P-Cl-Bindungen erheblich länger ist als die übrigen (Tabelle 25). Der Abstand P-Cl(1) liegt mit 285.0 pm etwa in der Mitte zwischen dem einer "normalen" P-Cl-Bindung des dreifachkoordinierten Phosphors (204.3 bzw. 203.9 pm in $\text{PCl}_3^{147, 169}$) und der Summe der Van der Waals-Radien von P und Cl (370 pm). Dagegen

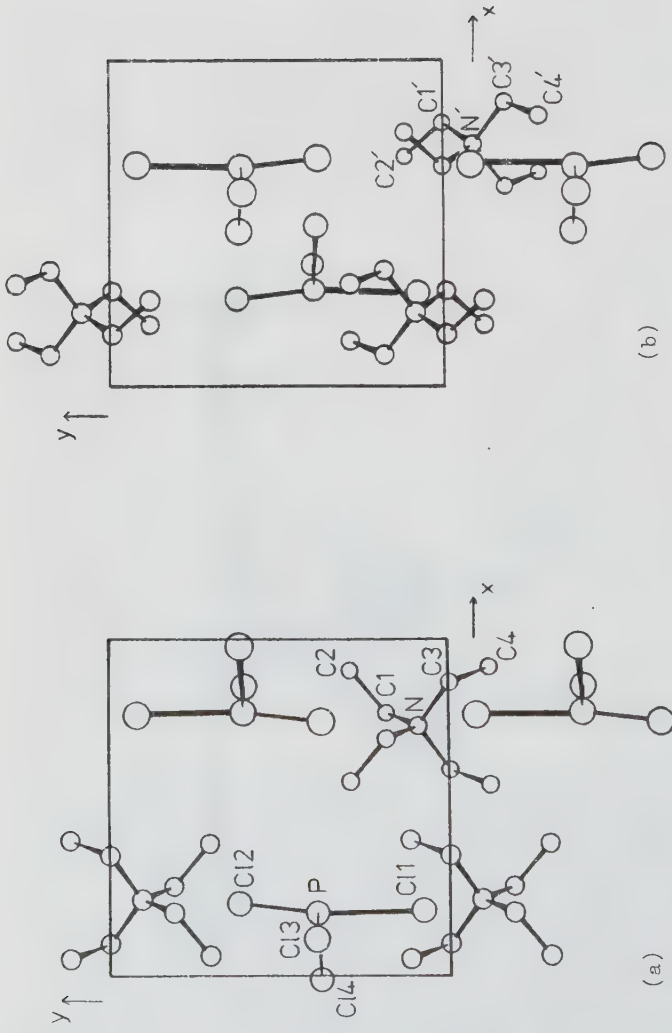


Abb. 20a und 20b: Eineinhalb Elementarzellen des $\text{Et}_4\text{N}^+\text{PCl}_4^-$ -Gitters senkrecht auf $[001]$ mit der einen und der anderen Position des Kations und des zugehörigen fehlgeordneten Anions

sind die Abstände und Winkel im restlichen Teil denen in PCl_3 sehr ähnlich; auch die zweite, $\text{P-Cl}(1)$ gegenüberliegende axiale Bindung $\text{P-Cl}(2)$ ist mit $211.8(4)$ pm nur wenig länger als die Bindung in PCl_3 . Der äquatoriale Bindungswinkel $\text{Cl}(3)\text{-P-Cl}(4)$ deckt sich genau mit dem in PCl_3 ($100.3(1)^\circ$); die beiden anderen Winkel $\text{Cl}(2)\text{-P-Cl}(3)$ und $\text{Cl}(2)\text{-P-Cl}(4)$ sind entsprechend dem axialen Charakter von $\text{P-Cl}(2)$ demgegenüber etwas verengt, aber mit $95.7(3)$ und $96.3(2)^\circ$ immer noch viel größer als die rechten Winkel der idealen TBP. $\text{P-Cl}(1)$ steht praktisch senkrecht auf der Äquatorebene $\text{Cl}(3)\text{-P-Cl}(4)$.

Die PCl_4^- -Struktur erinnert in mancher Hinsicht an die des PBr_4^- -Anions. Diese zeichnet sich dadurch aus, daß die ψ -trigonal-bipyramidale Koordination entgegen der Voraussage des Modells der Valenzelektronenpaar-Abstoßung¹⁶⁸, also schon etwas in Richtung auf das Tetraeder verzerrt ist. Das trifft nun auch für PCl_4^- zu, wird hier aber von der ausgeprägten axialen Unsymmetrie überlagert. Während bei PBr_4^- alle Winkel zwischen axialen und äquatorialen Bindungen offenbar aufgrund von Ligand/Ligand-Abstoßungen $> 90^\circ$ sind, sind es bei PCl_4^- nur die in einer Achsenrichtung, während in der anderen Richtung wegen der langen Bindung die Abstoßungen geringer sind. Weit weniger ausgeprägt ist die axiale Unsymmetrie bei PBr_4^- . Der letztlich resultierende Achsenwinkel ist mit $170.0(1)^\circ$ (PBr_4^-) bzw. $171.4(2)^\circ$ (PCl_4^-) in beiden Fällen fast gleich.

Abbildung 20 läßt erkennen, wie Kat- und Anionen in $\text{Et}_4\text{N}^+\text{PCl}_4^-$ zueinander angeordnet sind und daß die besprochene Unsymmetrie des Anions nicht durch das Gitter bedingt sein kann.

4. Folgerungen zur Stereochemie der nucleophilen PX_3 -Substitution

Die Tetra(pseudo)halogenphosphat(III)-Anionen zeigen, daß die nucleophil angegriffene pyramidale (ψ -tetraedrische) PX_3 -Einheit, wenn sie in die ψ -trigonal-bipyramidale Struktur

eingeht, nur geringe geometrische Änderungen erleiden muß. Der Reorganisationsaufwand und damit die Aktivierungsenergie bleiben hier im Vergleich zur nucleophilen Substitution an anderen Zentren also niedrig. Das läßt die besagte vergleichsweise hohe Substitutionsgeschwindigkeit verstehen (s. S. 113).

Die Strukturen der Chlorphosphate(III) $\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}^-$ (s. S. 95 ff.) und PCl_4^- unterscheiden sich von denen der Bromphosphate(III) $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ (s. S. 78 ff.) vor allem durch die weniger symmetrische Verteilung der axialen Substituenten. Dabei nimmt die axiale Unsymmetrie in der Reihe PCl_4^- , $\text{P}(\text{CN})_3\text{Cl}^-$, PBr_4^- ab und fehlt bei $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ ¹⁷⁴ ganz. In Abbildung 21 sind die Strukturen einander zum Vergleich gegenübergestellt. Die der ersten drei Ionen sind außerdem denen des jeweils zugrundeliegenden Phosphortri(pseudo)halogenids PX_3 überlagert, so daß die mit der Addition einhergehenden Veränderungen deutlich werden. Für einen zahlenmäßigen Vergleich sind außerdem die beiden axialen PX -Abstände angegeben und zwar jeweils bezogen auf den PX -Abstand in PX_3 als Einheit. Die äquatorialen PX -Abstände sind ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen wie in PX_3 .

Die vier Strukturen muten in der gezeigten Abfolge wie Momentaufnahmen eines Vorgangs an, nämlich der Addition eines Nucleophils X^- an PX_3 von seinem Herannahen bis zum Erreichen eines symmetrischen Addukts $\text{X-PX}_2\text{-X}^-$. Gespiegelt weitergeführt kann die Bildfolge darüber hinaus auch noch die Substitution an PX_3 darstellen mit der symmetrischen Form als Übergang. Die Strukturen bieten damit für die nucleophile PX_3 -Substitution nicht nur ein Modell des Übergangszustands sondern markieren auch zu beiden Seiten davon ein Stück des Reaktionswegs minimaler Energie. Wenn hierbei von Gleichgewichts- auf die in der Reaktion durchlaufenen Strukturen geschlossen wird, so liegt dem die Annahme zugrunde, daß sich eine kontinuierliche Abfolge von strukturellen Änderungen auf etwa die gleiche Energiehyperfläche bezieht und daß die Abfolge in einem Tal derselben liegt. Durch dieses Tal sollte

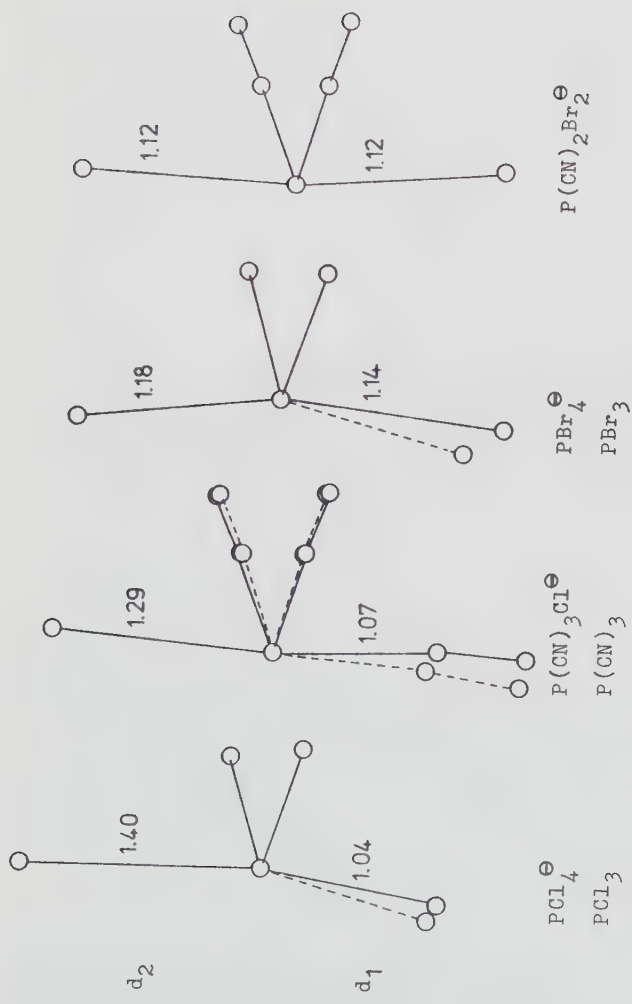
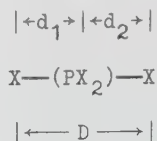


Abb. 21: Strukturen der bislang bekannten ψ -trigonal-bipyramidalen Tetra(cyano, halogen)-phosphate(III) (ausgezogene Linien) und der zugrundeliegenden Phosphortri(pseudo)-halogenide (gestrichelt). Die Zahlen geben die Abstände $d_{1,2}$ zwischen dem Phosphor und den axialen Ligandatomen im Anion an bezogen auf den entsprechenden (gemittelten) Abstand im Tri(pseudo)halogenid ($P-CN$ 179 pm³⁸, $P-Cl$ 203.9 pm¹⁶⁹, $P-Br$ 222.0 pm¹²⁷).

dann auch der Reaktionsweg führen^{*)}. Daß sich die hier zugrundegelegten vier Strukturen zu einem einheitlichen Bild zusammenfügen, obwohl die Substituenten von Fall zu Fall verschieden sind, spricht für die Allgemeingültigkeit des so markierten Reaktionswegs.

Da die für die Diskussion wesentlichen Unterschiede der vier Strukturen nur die axiale Anordnung X-P-X betreffen und die zentrale, äquatoriale PX_2 -Gruppe von diesen Unterschieden weitgehend unberührt bleibt, genügt es, die Strukturen als quasi-dreiatomige (angenähert) lineare Systeme



zu behandeln. Als solche können sie mit den (im weiteren Sinn isoelektronischen) Trihalogenid-Ionen sinnvoll in Beziehung gesetzt werden. Diese Vergleichbarkeit ist auf Seite 78 angesprochen und die folgende Darstellung schließt sich einer vor geraumer Zeit für das Triiodid-Ion gebrauchten an¹⁷².

In Abbildung 22 sind die normierten, d.h. jeweils auf den Abstand im entsprechenden PX_3 bezogenen, PX-Abstände d_1 und d_2 der vier Strukturen aus Abbildung 21 gegen den XX-Abstand D (aufgrund der gut angenäherten Linearität gleich der Summe $d_1 + d_2$ gesetzt) aufgetragen. Von einem bestimmten D-Wert an weichen d_1 und d_2 mit steigendem D zunehmend von der Geraden $d_1 = d_2 = D/2$ nach unten bzw. oben ab und nähern sich den einer Dissoziation $PX_4^- \rightarrow PX_3 + X^-$ entsprechenden Grenzwertgeraden $d_1 = 1$ bzw. $d_2 = D - 1$. Dieser Gang läßt sich durch die Beziehung

$$d_{1,2} = \frac{1}{2} (D \pm \sqrt{D(D-4) - D_c(D_c-4)})$$

*) Übersichten zur Korrelation von röntgenographischen Strukturdaten ausgewählter Moleküle mit dem Reaktionsweg s. Lit. 170 und 171.

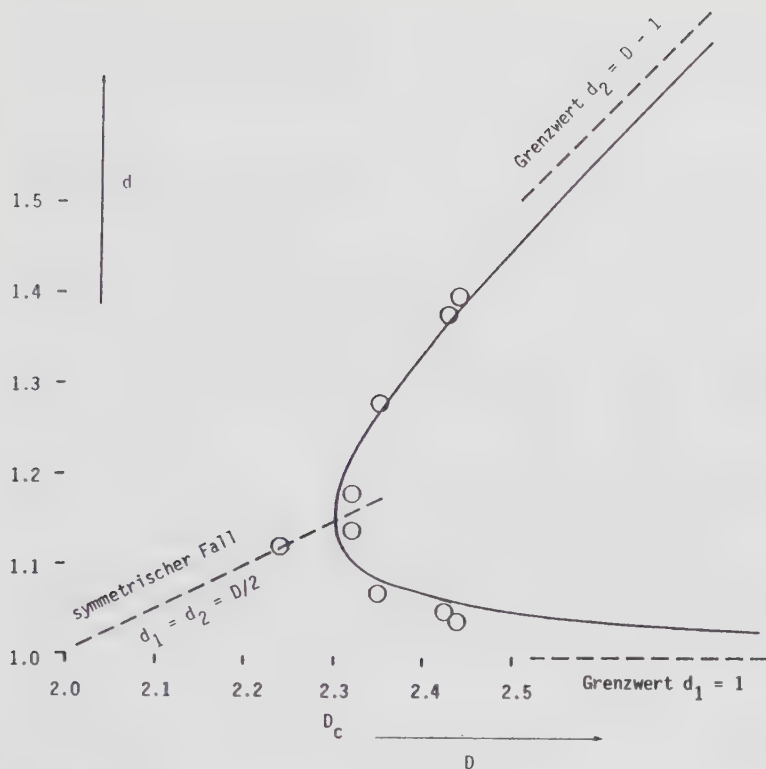


Abb. 22: Die (normierten) axialen PX-Abstände d_1 und d_2 aus Abb. 21 in Abhängigkeit vom axialen XX-Abstand D ($= d_1 + d_2$). Die eingezeichnete Kurve gibt die Beziehung $d_{1,2} = \frac{1}{2} (D \pm \sqrt{D(D-4) - D_c(D_c-4)})$ für eine gleichmäßige asymptotische Annäherung von d_1 und d_2 an die Geraden $d_1 = 1$ bzw. $d_2 = D - 1$ ausgehend vom Scheitelpunkt $d_1 = d_2 = D/2$ wieder und zwar für $D_c = 2.3$. Die Punkte bei $D = 2.43$ ($d_1 = 1.05$, $d_2 = 1.38$) beziehen sich auf einen weiteren, noch nicht beschriebenen PX_4^- -Vertreter, nämlich auf das Anion aus $Et_4N^+PhP(CN)_2Cl^-$, für das ein vorläufiges Ergebnis der Strukturermittlung vorliegt¹⁷³.

wiedergeben. Darin bezeichnet D_c den kritischen XX-Abstand, der die Bereiche der symmetrischen Strukturen ($D < D_c$) und unsymmetrischen Strukturen ($D > D_c$) gegeneinander abgrenzt^{*)}. Die in Abbildung 22 eingezeichnete Kurve wurde daraus mit $D_c = 2.3$ berechnet. Dieser Wert entspricht der Aussage, daß die axiale Gruppierung X-P-X nur solange symmetrisch bleibt, als die beiden PX-Bindungen im Durchschnitt nicht über das 1.15 fache der Einfachbindung hinaus gedehnt werden.

Die experimentellen Werte schließen sich der Kurve gut an. Eine noch bessere Übereinstimmung würde sich erreichen lassen, wenn man bei der Berechnung der Kurve berücksichtigt, daß diese nicht erst bei unendlich großem D in die Grenzwertgeraden münden sollte, sondern schon wenn d_2 die Summe der Van der Waals-Radien erreicht, im vorliegenden Fall also etwa bei $D \approx 2.8$.

Liest man das Diagramm in umgekehrter Richtung, so ergibt sich daraus folgender Weg der Substitutionsreaktion: Das Nucleophil nähert sich dem Phosphor etwa in Richtung auf eine PX-Bindung^{**)}. Unterschreitet sein Abstand (d_2) zum Phosphor die Summe der Van der Waals-Radien, so beginnt sich

*) Auch die in der oben erwähnten Arbeit¹⁷² ausgewerteten I_3^- -Strukturen lassen sich sehr gut durch die angegebene Beziehung wiedergeben. Die symmetrische Anordnung wird hier aber schon bei einem erheblich niedrigeren D-Wert, nämlich $D_c = 2.15$ (normiert auf den Abstand in I_2) verlassen. Auf der anderen Seite kann mit den I_3^- -Strukturen aber auch die Entwicklung in den Bereich der unsymmetrischen Anordnung hinein, also die Annäherung von d_1 und d_2 an die Grenzwerte längst nicht so weit verfolgt werden wie das mit den PX_4^- -Strukturen möglich ist.

**) Bezüglich der etwa linearen Ausrichtung von angreifendem Nucleophil und sich weitender Bindung im Akzeptor schließt sich der hier diskutierte Fall an die nucleophile Addition an Halogen- und Sulfanmoleküle¹⁷⁵ an.

diese Bindung (d_1) zu weiten und ihr Winkel zu den beiden anderen PX-Bindungen verkleinert sich etwas. Im Übergangszustand mit $d_1 = d_2$ sind die sich lösende und die sich bildende Bindung um 12 - 15% länger als im Ausgangs- bzw. Endzustand.

In Übereinstimmung mit den gefundenen Verhältnissen läßt sich anhand der berechneten Energiehyperfläche eines linearen dreiatomigen Systems leicht zeigen¹⁷⁶, daß nur bei kleinen Abständen D der terminalen Atome die zentrale Platzierung des dritten Atoms ein Energieminimum ergibt. Ab einem bestimmten kritischen Wert (D_c) spaltet dieses in ein Doppelminimum auf und führt damit zu einer unsymmetrischen Anordnung.

Die Existenz solcher unsymmetrischer Addukte im Übergangsbereich zwischen symmetrischem Addukt und völliger Dissoziation liegt an sich nahe, doch sind Belegbeispiele dafür zumindest im molekularen Bereich recht selten^{*)}. Eine so kraß unsymmetrische Struktur wie die des PCl_4^- erscheint deshalb ungewöhnlich und bemerkenswert. Das Auftreten von Strukturen mit etwas größerem D (d.h. mit $D > D_c$) setzt offenbar voraus, daß das Energietal in diesem Bereich keine ausgesprochene Neigung nach der einen oder anderen Seite aufweist, so daß eine lokale Mulde existenzbestimmend werden kann^{**)}. Diese

*) Andere geläufige Beispiele bieten außer den Wasserstoffbrückenbindungen die Trihalogenidionen Br_3^- , ICl_2^- und wie bereits erwähnt I_3^- ¹⁷² sowie die S_3 -Anordnung in Trithiapentalenen¹⁷⁷.

**) Einer kürzlich publizierten ^{81}Br -NQR-Untersuchung¹⁷⁸ zufolge existiert das Anion $SbBr_4^-$ in seinem Pyridiniumsalz temperaturabhängig sogar in beiden Formen, nämlich bei 253°K mit symmetrischer, bei 77°K mit unsymmetrischer Anordnung der axialen Bromliganden. Der leichte Wechsel demonstriert den geringen Energieunterschied zwischen den beiden Formen.

Voraussetzung kommt bei den PX_4^- -Strukturen wohl dadurch zustande, daß der sich anbahnenden, langen und schwachen Bindung zu X^- eine nur geringfügige Reorganisation im Akzeptor PX_3 entgegensteht. Daß sich entlang des Reaktionswegs der Substitution am pyramidalen Phosphor Gleichgewichtsstrukturen beobachten lassen, paßt zu der geringen dafür aufzubringenden Aktivierungsenergie. Das Gegenstück dazu bietet etwa die Substitution am tetraedrischen Kohlenstoff, die über einen sehr viel höheren Aktivierungsberg läuft und für die sich im steil ansteigenden Energietal keine entsprechenden Strukturen halten können.

Umgekehrt dürfen natürlich auch für sehr stabile Addukte keine unsymmetrischen Anordnungen erwartet werden. Bei $P(CN)_3Cl^-$ (s. S. 94) und insbesondere bei den Halogenphosphaten(III) PBr_4^- 116 und PCl_4^- 166, 167 handelt es sich aber um wenig dissoziationsstabile Addukte und es paßt genau ins Bild, daß die stärker unsymmetrischen Anordnungen (Abb. 21 und 22) gerade von den labileren Phosphaten(III) gestellt werden.

D

EXPERIMENTELLER TEIL

D. 1. Analysen und Spektren

Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen ermittelt. Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders vermerkt, im offenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert. IR-Spektren wurden als Nujol-Hostaflon-Suspensionen an einem Perkin-Elmer 325 Infrarot-Gitterspektrophotometer aufgenommen, die ^{31}P -NMR-Spektren an einem Varian-HR-100- oder einem Varian-FT-80-A-, die ^1H -NMR-Spektren an einem Varian-A-60- und die ^{13}C -NMR-Spektren an einem Varian-FT-80-A-Gerät.

Die chemischen Verschiebungen sind auf 85%ige H_3PO_4 (extern) bzw. TMS (intern) als Standard bezogen und zu tiefem Feld hin positiv angegeben.

D. 2. Lösungsmittel

THF, Diethylether und Diglyme wurden jeweils vor Gebrauch durch Rückflußkochen über Nacht mit Natrium / Benzophenon absolutiert. Acetonitril wurde 24 h über P_2O_5 am Rückfluß erhitzt, anschließend destilliert und über Molekularsieb $3\text{ \AA}$ (Merck) aufbewahrt. Alle anderen Lösungsmittel wurden mit CaCl_2 vorgetrocknet und anschließend über eine Molekularsiebsäule ($4\text{ \AA}$, Merck) absolutiert.

D. 3. Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen, deren Darstellung hier nicht beschrieben wird, waren käuflich oder standen aus der Chemikaliensammlung zur Verfügung. Soweit flüssig, wurden sie vor dem Einsetzen destillativ gereinigt und mit Molekularsieb $4\text{ \AA}$ (Merck) absolutiert.

Phosphortricyanid

26.40 g (197.18 mmol) AgCN wurden mit 70 ml Acetonitril überschichtet. 17.80 g (65.75 mmol) PBr_3 wurden hinzugefügt, hierbei beobachtete man Gelbfärbung des Bodenkörpers. Nach 30 min Rückflußkochen unter Feuchtigkeitsausschluß

wurde das AgBr abgetrennt und dreimal mit je 10 ml CH_3CN gewaschen. Die vereinigten Filtrate engte man bis zur Trockne ein, der braune Rückstand wurde zweimal bei 10^{-4} mbar und 90°C (Ölbadtemperatur) sublimiert. Ausbeute 4.65 g (65 %).

^{31}P -NMR (THF): $\delta = -141.0(\text{s})$

(CH_3CN): $\delta = -137.6(\text{s})$

Dimethylphenylphosphonit wurde aus Phenyl-dichlorphosphan und Methanol dargestellt¹⁷⁹.

Methyldiphenylphosphinit wurde aus Diphenylchlorphosphan und Methanol dargestellt¹⁸⁰.

Natriumdiethylphosphit

In 50 ml THF wurde 1.00 g (43.50 mmol) feingeschnittenes Natrium eingebracht. 6.00 g (43.44 mmol) absolutes Diethylphosphit wurde hinzugegotropft, anschließend unter Feuchtheitsausschluß über Nacht am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde in einen 100 ml Meßkolben überführt, den man bis zur Eichmarke mit THF auffüllte. Die so hergestellte Lösung ist 0.43 molar.

Cr-, Mo- und W-Pentacarbonylacetonitril wurden jeweils aus dem entsprechenden Tetra-n-butyl-ammonium-pentacarbonylbromometallat und Silbernitrat in Acetonitril dargestellt¹⁸¹.

1,3-Dimethyl-2-chlorbenzimidazolium-tetrafluoroborat wurde in einer Rührfritte nach Heinrich durch Quaternisierung von 1-Methyl-2-chlorbenzimidazol mit Dimethoxycarbenium-tetrafluoroborat dargestellt^{66, 67, 182, 183}.

1-Methyl-2-chlorchinolinium-tetrafluoroborat wurde in einer Rührfritte nach Heinrich durch Quaternisierung von 2-Chlorchinolin mit Dimethoxycarbenium-tetrafluoroborat dargestellt^{66, 67, 182, 183}.

Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborat erhält man aus 1,3-Dimethyl-2-chlorbenzimidazolium-tetrafluoroborat und Tris-(hydroxymethyl)phosphan⁶⁶.

Bis(1-methylchinolin)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborat erhält man aus 1-Methyl-2-chlorchinolinium-tetrafluoroborat und Tris-(hydroxymethyl)phosphan⁶⁵.

Bromcyan wurde aus KCN und Brom dargestellt¹⁸⁴.

Iodcyan wurde aus AgCN und Iod dargestellt¹⁸⁵.

[18-6]Na Br

1.00 g (9.72 mmol) NaBr wurden in 10 ml MeOH gelöst und mit 2.56 g (9.69 mmol) [18]Krone-6 in 50 ml CCl₄ versetzt. Nach Klärfiltration wurde bei 30°C am UV bis zur Trockne eingengt und bei RT und 0.33 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (ca. 5 h).

[18-6]Na I

0.362 g (2.42 mmol) NaI und 0.64 g (2.42 mmol) [18]Krone-6 wurden in 10 ml CH₃CN gelöst. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingengt, der Rückstand ca. 5 h bei RT und $6 \cdot 10^{-2}$ mbar getrocknet.

Hexaphenylcarbodiphosphoran Ph₃P=C=PPh₃ wurde aus [(Triphenylphosphoranylidene)methyl]triphenylphosphonium-bromid und Kalium in Diglyme dargestellt^{144, 145}.

[(Triphenylphosphoranylidene)methyl]-triphenylphosphonium-chlorid (Ph₃P)₂CHCl

In einer Lösung aus 8.60 g (16.03 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran und 100 ml THF wurden 2.20 g (15.98 mmol) NEt₃HCl suspendiert. Nach zwei Tagen Rühren bei RT war die gelbe Farbe des Hexaphenylcarbodiphosphorans verschwunden. Der suspendierte farblose Feststoff wurde abgetrennt, mit 25 ml

Diethylether gewaschen und ca. 3 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet.

Fp.: 263 - 265°C Ausbeute: 8.50 g (92 %)

		C	H
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{P}_2]^+ [\text{Cl}]^-$	Ber.	77.55	5.45
573.1	Gef.	76.89	5.57

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 20.6$ (s)

[(Triphenylphosphoranylidene)methyl]-triphenylphosphonium-bromid entsteht bei der HBr-Abspaltung aus Methylenbis-(triphenylphosphoniumbromid), das aus Dibrommethan und Triphenylphosphan darstellbar ist¹⁴⁴.

[18-6] Na CN

Eine Lösung aus 1.00 g (20.40 mmol) NaCN und 14 ml MeOH wurde mit 5.40 g (20.43 mmol) [18]Krone-6 in 60 ml CCl_4 versetzt. Es wurde 5 min gerührt und anschließend bei RT bis zur Trockne eingengt. Das flockig anfallende Salz wurde 5 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet.

Blausäure wurde aus NaCN und H_2SO_4 dargestellt¹⁸⁶.

[(Triphenylphosphoranylidene)methyl]-triphenylphosphonium-cyanid

1.40 g (51.80 mmol) HCN wurden auf -30°C gekühlt. Die feste Blausäure wurde mit einer Lösung von 14.80 g (27.58 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran in 140 ml THF überschichtet, hierbei entfärbte sich die gelbe Lösung und es bildete sich gleichzeitig eine farblose Fällung. Man ließ die Suspension unter Rühren auf RT kommen und engte am ÖV auf ca. 50 ml ein. Der abgetrennte Niederschlag wurde mit 20 ml THF gewaschen und ca. 3 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet.

Fp.: 236 - 240°C (Zers.) Ausbeute: 15.00 g (96 %)

		C	H	N
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{P}_2]^+ [\text{CN}]^-$	Ber.	80.97	5.54	2.49
563.6	Gef.	81.00	5.83	2.56

D. 4. Versuche 1 - 48

Versuch 1 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Trimethylphosphit

3.00 g (27.51 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ und 3.40 g (27.40 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ in 30 ml CCl_4 wurden kurz auf 40°C erwärmt bis die Reaktion einsetzte und sich die Suspension zu klären begann. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und das verbleibende Öl auf -23°C gekühlt. Die erhaltenen Kristalle von 1 wurden abgetrennt und aus CCl_4 umkristallisiert.

Fp.: $70 - 72^\circ\text{C}$

Ausbeute ca. 50%

^{31}P -NMR(CCl_4): $\delta = -82.2$ (s)

^1H -NMR(CCl_4): $\delta = 1.93$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 8$ Hz; CH_3)

2 im Filtrat war mit dem restlichen $\text{MeP}(\text{CN})_2$ verunreinigt, das sich auch durch Vakuumdestillation nicht vollständig abtrennen ließ.

^{31}P -NMR(CCl_4): $\delta = -18.0$ (s)

^1H -NMR(CCl_4): $\delta = 3.95$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 13$ Hz; CH_3)

Versuch 2 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Triethylphosphit

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 122 mg (1.12 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in ca. 0.5 ml Acetonitril gelöst. Unter Eiskühlung wurden 186 mg (1.12 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$ hinzugegeben und anschließend spektroskopiert.

Versuch 3 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Dimethylphenylphosphonit

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 100 mg (0.92 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ mit ca. 0.5 ml CCl_4 überschichtet. 156 mg (0.92 mmol) $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ wurden hinzugegeben. Nach Durchmischung wurde spektroskopiert.

$\text{PhP}(\text{O})(\text{OMe})\text{CN}$ 5

^1H -NMR(CCl_4): $\delta = 4.02$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 13$ Hz; CH_3)

Versuch 4 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Methylphenylphosphinit

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 100 mg (0.92 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ mit ca. 0.5 ml CCl_4 überschichtet. 216 mg (1.00 mmol) Ph_2POMe

wurden hinzugegeben. Nach Durchmischung wurde spektroskopiert.

Versuch 5 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Triphenylphosphan

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 88 mg (0.81 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in 0.5 ml Acetonitril gelöst und mit 212 mg (0.81 mmol) Ph_3P in 1 ml Acetonitril versetzt. Die anfangs gelbe Lösung zeigte die Signale der Ausgangsverbindungen ($\delta^{31}\text{P}$: -5.1, -141.8). Diese verschwanden im Verlauf zweier Tage ohne spektroskopisch erfaßbare Produkte zu liefern. Danach war die Lösung tiefbraun.

Versuch 6 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Tributylphosphan

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 100 mg (0.92 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in ca. 0.5 ml Acetonitril gelöst. 185 mg (0.91 mmol) Tri-n-butylphosphan wurden hinzugegeben, danach sofort spektroskopiert. Im Phosphorspektrum beobachtete man Signale bei $\delta = 96.8$ und -188.1 , die nach ca. 5 min verschwunden waren.

Versuch 7 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Phosphortris(dimethylamid)

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 160 mg (1.47 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in ca. 0.5 ml Acetonitril gelöst. 240 mg (1.47 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ wurden langsam hinzugetropft. Das unmittelbar danach aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die intensitätsgleichen Signale von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}$: $\delta = 67.3$ und von $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$: $\delta = -5.3$.

Versuch 8 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Natriumthiophenolat

100 mg (0.76 mmol) Natriumthiophenolat und 83 mg (0.76 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ wurden in ein 5 mm NMR-Rohr eingewogen. Darauf gab ca. 1 ml CCl_4 , es bildete sich eine gelbe Suspension. Ihr ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die Signale von $\text{PhSP}(\text{CN})_2$: $\delta = -42.2$ und $(\text{PhS})_3\text{P}$: $\delta = 132.2$ im Intensitätsverhältnis 2:1.

Versuch 9 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Natriumdiethylphosphit

In einem 8 mm NMR-Rohr wurden 100 mg (0.92 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in

ca. 0.5 ml Acetonitril gelöst und mit 2.1 ml einer 0.43 m NaP(O)(OEt)_2 / THF-Lösung (0.90 mmol) versetzt. Hierbei war eine hellgelbe Fällung zu beobachten, die sich aber sofort wieder auflöste. Im unmittelbar danach aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum waren Signale bei $\delta = -21.1$, -61.3 und -194.3 im ungefähren Verhältnis 2:1:2 zu beobachten. Auf Zugabe von 0.1 ml (1.61 mmol) Methyljodid verschwand das -194.3 -Signal, dafür erschien ein neues bei $\delta = -82.2$ vergleichbarer Intensität.

Versuch 10 Umsetzung von P(CN)_3 mit $^{[18-6]}\text{NaP(O)(OEt)}_2$
12.70 g (48.05 mmol) $^{[18]}\text{Krone-6-Kronenether}$ wurden in 112 ml einer 0.43 m NaP(O)(OEt)_2 / THF-Lösung (48.16 mmol) gelöst. 5.24 g (48.06 mmol) P(CN)_3 in 50 ml THF wurden bei RT hinzugefügt. Hierbei war leichte Erwärmung feststellbar; die Reaktionslösung färbte sich innerhalb einer Minute hellbraun. Bei RT wurde sofort Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation abgezogen, danach über Nacht bei -23°C aufbewahrt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden unter Feuchtigkeitsausschluß auf einer gekühlten Fritte gesammelt und ca. 5 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, hierbei wurden sie opak.

Ausbeute: 9.80 g (55%)

Die Substanz zeigt keinen definierten Schmelzpunkt. Sie nimmt bei 66°C naßglänzendes, hellgelbes Aussehen an und schmilzt erst bei 96°C vollständig zu einem braunen Öl (geschlossenes Röhrchen).

		C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+ [\text{C}_2\text{N}_2\text{P}]^-$	Ber.	45.40	6.53	7.56
370.3	Gef.	45.14	6.49	7.96

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -193.7$ (s)

Versuch 11 Umsetzung von P(CN)_3 mit Diethylphosphit / Triethylamin

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 136 mg (1.25 mmol) P(CN)_3 in ca. 0.5 ml Acetonitril gelöst, auf -40°C gekühlt und mit 172 mg (1.25 mmol) Diethylphosphit und 126 mg (1.25 mmol)

Triethylamin in ca. 0.5 ml Acetonitril versetzt. Das erste ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte intensitätsgleiche Signale bei $\delta = -21.3$ und -194.0 , alle weiteren neben diesen beiden ein zusätzliches Signal bei $\delta = -61.3$, dessen Intensität in dem Maße zunahm, wie die des -194.0 -Signals abnahm. Nach ca. 30 min waren nur noch die nahezu intensitätsgleichen Signale bei $\delta = -21.3$ und -61.3 zu sehen.

Versuch 12 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Diethylphosphit

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden zu 174 mg (1.60 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ und 0.5 ml Acetonitril 220 mg (1.59 mmol) Diethylphosphit gegeben, hierbei bildete sich eine Lösung. Im Phosphorspektrum beobachtete man zunächst zwei Dubletts bei $\delta = 13.6$ und -120.0 mit $J_{\text{PP}} = 88$ Hz, die nach ca. 15 min vollständig verschwunden waren. Mit ihrem Verschwinden nahm die Intensität eines neuen Signals bei $\delta = -14.3$ zu, gegen Ende erschien ein weiteres bei $\delta = -60.4$.

Versuch 13 Umsetzung von Dicyanphosphid mit Triethylammoniumchlorid

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 207 mg (0.56 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in ca. 0.5 ml Acetonitril gelöst und mit einer Suspension aus 77 mg (0.56 mmol) Triethylammoniumchlorid und 0.5 ml Acetonitril versetzt. Im Phosphorspektrum war nur Dicyanphosphid ($\delta = -193.5$) erkennbar. Die Intensität des Signals war auch nach einer Woche unverändert.

Versuch 14 Umsetzung von Dicyanphosphid mit Phenol

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 46 mg (0.12 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in ca. 0.5 ml CDCl_3 gelöst und mit 12 mg (0.12 mmol) Phenol in ca. 0.5 ml CDCl_3 versetzt. Die klare Lösung zeigte im ^1H -NMR-Spektrum (500 Hz) nur die Kronenetherprotonen: $\delta = 3.65$ und die Phenylprotonen. Im Phosphorspektrum war nur die Resonanz des Dicyanphosphids ($\delta = -193.7$) zu beobachten.

Versuch 15 Umsetzung von Dicyanphosphid mit Trifluoressigsäure

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 186 mg (0.50 mmol) $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in ca. 0.5 ml Acetonitril gelöst und auf -60°C gekühlt, wobei die Probe fest wurde. Darauf gab man 58 mg (0.51 mmol) Trifluoressigsäure. Ab -45°C ließ sich die Probe vermessen. ^1H -NMR-Spektren bei -45° , -40° , -35° , -20° und 0°C : $\delta = 2.00$ (CH_3CN) und 3.60 ([18]Krone-6). Die Probe lieferte im Phosphorspektrum kein Signal.

Versuch 16 Umsetzung von Dicyanphosphid mit Schwefel

3.17 g (8.56 mmol) $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2$ wurden in 20 ml THF gelöst und 0.55 g (17.15 mmol) Schwefelblüte in 70 ml THF zugeotropft. Bei RT wurde die Lösung bis zur beginnenden Trübung eingeeengt, anschließend ließ man über Nacht auskristallisieren. Die farblosen Kristalle wurden abgetrennt und mehrere Stunden bei RT und $1.3 \cdot 10^{-1}$ mbar getrocknet.

Fp.: $146 - 149^\circ\text{C}$

Ausbeute: 2.40 g (65%)

	C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+[\text{C}_2\text{N}_2\text{PS}_2]^-$ Ber.	38.69	5.57	6.45
434.5 Gef.	39.14	5.58	6.41

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -8.1$ (s)

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 119.0$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 64.8$ Hz; $\underline{\text{CN}}$)

Versuch 17 Umsetzung von Dicyanphosphid mit Schwefelkohlenstoff

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 97 mg (0.26 mmol) $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in ca. 0.5 ml THF gelöst und mit 20 mg (0.26 mmol) Schwefelkohlenstoff versetzt. Im Phosphorspektrum war nur die Resonanz des Dicyanphosphids ($\delta = -192.5$) zu beobachten, die Signalintensität war nach einer Woche unverändert.

Versuch 18 Umsetzung von Dicyanphosphid mit AgNO_3

2.00 g (5.40 mmol) $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2$ 12 und 0.92 g (5.42 mmol) AgNO_3 wurden jeweils in 15 ml CH_3CN gelöst, getrennt

auf -30°C gekühlt und vereinigt. Es bildete sich sofort und nach ca. 3 min im Filtrat als Nachfällung farbloses AgCN , das zweimal mit je 5 ml CH_3CN gewaschen und ca. 4 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.74 g (100%)

		C	N
AgCN	Ber.	8.97	10.46
133.9	Gef.	9.17	10.38

IR(Nujol/Hostaflon): 2166 cm^{-1} (νCN)

Die Mutterlauge mit den Waschflüssigkeiten ($\delta^{31}\text{P} = -23.1, -23.8, -27.9, -35.8, -51.7$; ca. 1:1:1:8:1) wurde auf ca. 5 ml eingeeengt. Hierbei kristallisierten 0.58 g $[\text{18-6}]\text{NaNO}_3$ (31%) aus. Das Filtrat davon zeigte breite Signale bei $\delta^{31}\text{P} = -22.8$ und -36.9 , ca. 1:1 und eine scharfe Resonanz bei -50.9 sehr viel geringerer Intensität.

Versuch 19 $[\text{18-6}]\text{NaCr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CN})_2$ 16

Versuchsdurchführung unter Argon

1.60 g (6.86 mmol) Chrompentacarbonylacetonitril und 2.54 g (6.86 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ wurden zusammen in 20 ml luftfreiem CH_2Cl_2 gelöst. Die bei RT am ÖV bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengte Lösung wurde 4 d bei -23°C aufbewahrt. Die abgeschiedenen Kristalle von 16 wurden 4 h im Hg-Vakuum getrocknet.

Fp.: 150°C (Zers.)

Ausbeute: 2.03 g (53%)

		C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+ [\text{C}_7\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}]^-$	Ber.	40.58	4.30	4.98
562.4	Gef.	40.71	4.78	4.97

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -108.5$ (s)

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 127.4$ (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 97.5\text{ Hz}$; $\underline{\text{CN}}$), 215.9 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 5.9\text{ Hz}$; trans- $\underline{\text{CO}}$), 218.0 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2.8\text{ Hz}$; cis- $\underline{\text{CO}}$)

IR(Nujol/Hostaflon): 2165 ($\nu_{\text{s}}\text{CN}$), 2155 ($\nu_{\text{as}}\text{CN}$), 2052 (CO : A_1^2), 1977 (CO : B_1), 1917 (CO : E), 1900 (CO : A_1^2) cm^{-1}

IR(THF): 2143 ($\nu_{\text{S}} \text{CN}$), 2136 ($\nu_{\text{as}} \text{CN}$), 2053 (CO: A_1^2), 1970 (CO: B_1), 1930 (CO: E), 1900 (CO: A_1^2) cm^{-1}

Versuch 20 Umsetzung von Dicyanphosphid mit $\text{Mo(CO)}_5\text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{W(CO)}_5\text{CH}_3\text{CN}$

Nahezu äquimolare Mengen $[\text{18-6}]\text{NaP(CN)}_2$ und $\text{M(CO)}_5\text{CH}_3\text{CN}$ wurden in je 20 ml luftfreiem CH_2Cl_2 gelöst. Man vereinigte beide Lösungen und engte ein. Dabei fiel 17 mit wenig 18 bzw. 19 mit wenig 20 aus. Die abgetrennten Gemische wurden ca. 4 h bei RT und $1.333 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ansätze, Ausbeuten und Berechnung der $[\text{18-6}]\text{NaM(CO)}_5\text{P(CN)}_2$ -Anteile

M = Mo 1.85 g (5.00 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP(CN)}_2$
 1.30 g (4.69 mmol) $\text{Mo(CO)}_5\text{CH}_3\text{CN}$

Fp.: 148°C (Zers.)	Ausbeute: 0.52 g		
		C	H N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+ [\text{C}_7\text{MoN}_2\text{O}_5\text{P}]^-$ <u>18</u>	Ber.	37.64	3.99 4.62
606.3			
C_6MoO_6 <u>17</u>	Ber.	27.30	0 0
264.0			
Gemisch <u>17</u> / <u>18</u>	Gef.	28.93	0.37 0.85
entsprechend einem Massenanteil <u>18</u>		15.8%	18.4%

M = W 3.20 g (8.64 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP(CN)}_2$
 3.10 g (8.49 mmol) $\text{W(CO)}_5\text{CH}_3\text{CN}$

Fp.: 152°C (Zers.)	Ausbeute: 0.25 g		
		C	H N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+ [\text{C}_7\text{W}_2\text{O}_5\text{PW}]^-$ <u>20</u>	Ber.	32.87	3.48 4.04
694.2			
C_6WO_6 <u>19</u>	Ber.	20.48	0 0
351.9			
Gemisch <u>19</u> / <u>20</u>	Gef.	21.84	0.43 0.48
entsprechend einem Massenanteil <u>20</u>		11.0%	11.9%

Versuch 21 1,3-Dimethyl-2-dicyanphosphanobenzimidazolium-chlorid 22

Versuchsdurchführung unter Argon

1.36 g (5.06 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorbenzimidazolium-tetrafluoroborat 21 wurden in 10 ml luftfreiem CH_3CN vorgelegt. Unter Rühren wurde bei -10°C eine Lösung von 1.87 g (5.05 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in 5 ml CH_3CN auf einmal zugegeben. Bei Erwärmung auf RT fiel ein zinnoberroter Niederschlag aus. Dieser wurde abgetrennt, in THF suspendiert und erneut abgetrennt. 2 h Trocknung bei RT und 0.66 mbar.

Fp.: $130 - 132^\circ\text{C}$

Ausbeute: 1.18 g (88%)

	C	H	N
$[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{P}]^+\text{Cl}^-$	Ber. 49.92	3.81	21.17
264,7	Gef. 49.36	4.26	19.74

^{31}P -NMR: Wegen der Schwerlöslichkeit von 22 in den gängigen Lsgm. konnte seine Verschiebung nicht ermittelt werden.

IR(Nujol/Hostaflon): 2195 ($\nu_{\text{s}}\text{CN}$), 2180 ($\nu_{\text{as}}\text{CN}$), 1498, 1477, 1394, 1257, 1133, 1009, 804, 798, 769, 632, 590, 562, 428, 320 cm^{-1}

Versuch 22 1-Methyl-2-dicyanphosphanochinolinium-chlorid 24

Versuchsdurchführung unter Argon

1.56 g (5.88 mmol) 1-Methyl-2-chlorchinolinium-tetrafluoroborat 23 wurden in 4 ml CH_3CN gelöst und auf -40°C gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 2.18 g (5.89 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in 3 ml CH_3CN auf einmal zugegeben. Die Lösung verfärbte sich dunkelrot und eine grünlich-gelbe Substanz fiel aus. Man ließ auf RT hochtemperieren und frittete ab. 5 h Trocknung bei RT und 0.40 mbar.

Fp.: $106 - 109^\circ\text{C}$

Ausbeute: 1.12 g (72%)

Wegen hoher Empfindlichkeit von 24 wurden keine brauchbaren Analysen erhalten.

^{31}P -NMR(CH_3CN): $\delta = -44$ (s)

IR(Nujol/Hostaflon): 2189 ($\nu_{\text{s}}\text{CN}$), 2165 ($\nu_{\text{as}}\text{CN}$), 1616, 1588, 1574, 1513, 1431, 1370, 1350, 1143,

1112, 1090, 838 cm^{-1}

Versuch 23 Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-chlorbenzimidazolium-tetrafluoroborat mit Triethylammonium-dicyanphosphid

Versuchsdurchführung unter Argon

2.03 g (18.62 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ wurden in 25 ml CH_3CN gelöst und auf -30°C gekühlt. Dann wurde auf einmal eine Lösung aus 2.57 g (18.61 mmol) $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$, 1.88 g (18.59 mmol) Triethylamin und 20 ml CH_3CN hinzugefügt. Nach 1 min Rühren fügte man weiter eine Lösung aus 5 g (18.62 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorbenzimidazolium-tetrafluoroborat 21 und 25 ml CH_3CN hinzu. Während die Mischung auf RT kam fiel ein rötlicher Niederschlag aus. Die abgetrennte Fällung wurde 2 h bei RT und 0.66 mbar getrocknet.

Fp.: 128 - 132°C

Ausbeute: 4.04 g (82%)

IR-Daten siehe Versuch 21

Versuch 24 Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-dicyanphosphanobenzimidazolium-chlorid 22 mit $\text{NaP}(\text{O})(\text{OEt})_2$

Versuchsdurchführung unter Argon

4.80 g (18.14 mmol) 22 wurden in 41.6 ml einer 0.43 m $\text{NaP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ /THF-Lösung (18.07 mmol) suspendiert und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß über Nacht gerührt. Die filtrierte Reaktionslösung wurde über Nacht auf -1°C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgetrennt, in 15 ml THF aufgenommen und der Lösung nach einer Klärfiltration 60 ml Diethylether zugesetzt. Hierbei setzte sich über Nacht ein rotes Öl ab, die überstehende Lösung wurde bis auf ca. 10 ml eingengt. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden abgefrittet und 2 h bei 1.33 mbar und RT getrocknet.

Fp.: 149 - 151°C

Ausbeute: 0.59 g (16%)

		C	H	N	P
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{P}$	Ber.	59.11	4.96	20.68	15.24
203.2	Gef.	58.4	5.2	19.3	14.7

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -133$ (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2105 (ν_{CN}), 1490, 1483, 1466, 1451,
1400, 1382, 1339, 1024, 735 cm^{-1}

Versuch 25 Umsetzung von 1-Methyl-2-dicyanphosphanochinolinium-chlorid 24 mit NaP(O)(OEt)_2

Versuchsdurchführung unter Argon

0.75 g (2.87 mmol) 24 wurden in 6.5 ml einer 0.43 m NaP(O)(OEt)_2 /THF-Lösung (2.80 mmol) suspendiert. Hierbei waren Rotfärbung und Erwärmung festzustellen. Es wurde über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluß bei RT gerührt, danach die filtrierte Lösung bis zur beginnenden Trübung eingeeengt. Man ließ über Nacht bei -1°C auskristallisieren. Die abgetrennten Kristalle von 26 wurden mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet.

Fp.: 120 - 130°C

Ausbeute: 0.20 g (35%)

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -37$ (s)

Versuch 26 Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)phosphamethincyanin-dicyanphosphid 28

Die Lösungen von 2.00 g (4.88 mmol) Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)phosphamethincyanin-tetrafluoroborat 27 in 20 ml CH_3CN und 1.80 g (4.86 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP(CN)}_2$ in 10 ml CH_3CN wurden vereinigt. Aus der leicht opaleszierenden Lösung fiel innerhalb 1 min ein chromgelber Niederschlag aus. Dieser wurde abgetrennt, mit 5 ml CH_3CN gewaschen und ca. 4 h bei RT im ÖV getrocknet.

Fp.: 125 - 127°C

Ausbeute: 1.28 g (65%)

	C	H	N
$[\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}]^+ [\text{C}_2\text{N}_2\text{P}]^-$	Ber. 59.11	4.96	20.68
406.4	Gef. 58.25	5.11	20.05

^{31}P -NMR(DMF): $\delta = -103.4$ (s), -193.4 (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2103 (ν_{sCN}), 2080 (ν_{asCN}), 1465, 1383,
1335, 1250, 1154, 1094, 1022, 1007,
757, 639 (ν_{sPC}), 618 (ν_{asPC})

Versuch 27 Umsetzung von Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin-tetrafluoroborat mit Triethylammonium-dicyanphosphid

Versuchsdurchführung unter Argon

1.17 g (10.73 mmol) $P(CN)_3$ wurden in 15 ml CH_3CN gelöst und auf $-30^\circ C$ gekühlt. Dann wurde auf einmal eine Lösung aus 1.48 g (10.72 mmol) $HP(O)(OEt)_2$, 1.08 g (10.67 mmol) NEt_3 und 10 ml CH_3CN hinzugefügt. Nach 1 min Rühren fügte man weiter eine Lösung aus 4.40 g (10.73 mmol) Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)phosphamethincyanin-tetrafluoroborat 27 und 40 ml CH_3CN hinzu. Der gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und 3 h bei RT und $4 \cdot 10^{-2}$ mbar getrocknet.

Fp.: $122 - 123^\circ C$

Ausbeute: 2.70 g (62%)

	C	H	N
$[C_{18}H_{20}N_4P]^+[C_2N_2P]^-$	Ber. 59.11	4.96	20.68
406.4	Gef. 58.56	5.36	19.74

^{31}P -NMR(DMF): $\delta = -103$ (s), -193 (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2101 (ν_{sCN}), 2078 (ν_{asCN}), 1480, 1464, 1434, 1394, 1381, 1332, 1248, 1153, 1092, 1020, 1006, 756, 635 (ν_{sPC}), 619 (ν_{asPC}) cm^{-1}

Versuch 28 Umsetzung von Bis(1-methylchinolin-2)phosphamethincyanin-tetrafluoroborat 29 mit $[18-6]NaP(CN)_2$

7.50 g (18.56 mmol) 29 in 250 ml CH_3CN wurden mit 6.88 g (18.59 mmol) $[18-6]NaP(CN)_2$ in 110 ml CH_3CN versetzt. Nach 24 h Rühren bei RT wurde das ausgefallene Bis(1-methylchinolin)phosphamethincyanin-dicyanphosphid 30 abgetrennt und mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet.

Fp.: $248 - 252^\circ C$ (Zers.)

Ausbeute: 2.30 g (31%)

	C	H	N
$[C_{20}H_{18}N_2P_2]^+[C_2N_2P]^-$	Ber. 66.00	4.53	13.99
400.4	Gef. 56.62	4.62	11.77

^{31}P -NMR(CH_3CN): $\delta = 56.6$ (s), -193.4 (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2100 (ν_{sCN}), 2079 (ν_{asCN}), 632 (ν_{sPC}), 612 (ν_{asPC}) cm^{-1}

Die Mutterlauge wurde auf ca. 100 ml eingeeengt, der ausgefallene gelbbraune Niederschlag abgetrennt und 2 h bei RT im ÖV getrocknet, Ausbeute 2.20 g. Das so erhaltene Cyanphosphiniden 26 ist noch mit 30 verunreinigt und kann mit Diethylether extrahiert werden.

0.86 g Rohprodukt wurden 3 d mit 100 ml Diethylether in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert. Danach war das Extraktionsgut erschöpft. Es blieben 0.1 g braunvioletter Extraktionsrückstand 30. Der orangefarbene Extrakt wurde bis zur Trockne eingeeengt und mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, Ausbeute 0.7 g. Es wurde in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf 10 ml eingeeengt und 7 d bei -23°C aufbewahrt. Die ziegelroten Nadelbüschel wurden abgetrennt und 2 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, Ausbeute 0.23 g.

Fp.: $162 - 170^\circ\text{C}$ (Zers.)

		C	H	N
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{P}$	Ber.	66.00	4.53	13.99
200.2	Gef.	65.45	4.54	13.75

^{31}P -NMR(Et_2O): $\delta = -37.6$ (s)

(THF) : $\delta = -36.9$ (s)

^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 3.77$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, $\underline{\text{CH}_3}$), 7.41 (m, C_8H_6)

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 37.5$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 43.3$ Hz, $\underline{\text{CH}_3}$), 114.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, $\underline{\text{C}-3}^*$), 124.47 (s, $\underline{\text{C}-8}^*$), 124.52 (s, $\underline{\text{C}-7}^*$), 127.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, $\underline{\text{C}-4}^*$), 127.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 102.5$ Hz, $\underline{\text{CN}}$), 129.3 (s, $\underline{\text{C}-6}^*$), 130.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, $\underline{\text{C}-10}^*$), 131.6 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, $\underline{\text{C}-5}^*$), 141.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, $\underline{\text{C}-9}$), 189.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 55.5$ Hz, $\underline{\text{C}-2}$)

IR(Nujol/Hostaflon): 2118 (νCN) cm^{-1}

Versuch 29 Umlagerung von Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2)-phosphamethincyanin-dicyanphosphid 28

Eine Lösung von 2.14 g (5.27 mmol) 28 in 150 ml CH_3CN wurde 3 d am Rückfluß erhitzt. Die geklärte Reaktionslösung wurde auf ca. 25 ml eingeeengt und über Nacht auf -23°C gekühlt.

*) versuchsweise zugeordnet; zur Bezifferung siehe S. 63

Die erhaltenen Kristalle wurden abgetrennt und 5 h bei RT und 0.11 mbar getrocknet, Ausbeute 1.03 g. Aus der auf ca. 10 ml eingeeengten Mutterlauge wurden weitere 0.26 g Umlagerungsprodukt 25 gewonnen.

Fp.: 155 - 157°C (Zers.)

Ausbeute: 1.29 g (60%)

		C	H	N
$C_{10}H_{10}N_3P$	Ber.	59.11	4.96	20.68
203.2	Gef.	58.60	4.90	20.12

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -134.5$ (s)

1H -NMR($CDCl_3$): $\delta = 3.86$ (s, CH_3), 7.34 (s, C_6H_4)

^{13}C -NMR($CDCl_3$): $\delta = 33.0$ (d, $^3J_{PC} = 10.4$ Hz, CH_3), 109.1 (d, $^4J_{PC} = 1.8$ Hz, $C-4$, $C-7$), 123.8 (s, $C-5$, $C-6$), 128.0 (d, $^1J_{PC} = 100.7$ Hz, CN), 133.8 (d, $^3J_{PC} = 2.4$ Hz, $C-8$, $C-9$), 173.2 (d, $^1J_{PC} = 90.3$ Hz, $C-2$)

IR(Nujol/Hostafilon): 2097 (ν_{CN}), 1484, 1460, 1451, 1386, 1347, 1340, 1019, 742 cm^{-1}

Versuch 30 Umsetzung von $[18-6]NaP(CN)_2$ mit Chlor

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 132 mg (0.36 mmol)

$[18-6]NaP(CN)_2$ in ca. 0.5 ml THF gelöst. Chlorgas, nachdem es eine $CaCl_2$ - und P_2O_5 -Trockensäule passiert hatte, wurde ca. 3 min in kräftigem Strom mittels einer Kapillare eingeleitet. Im Phosphorspektrum beobachtete man ein unbeständiges Signal bei $\delta = -31.5$ entsprechend einer Halbwertszeit von ca. 5 min für 31. Es wurde(n) kein(e) Folgeprodukt(e) von 31 registriert.

Versuch 31 Umsetzung von $[18-6]NaP(CN)_2$ mit Brom

6.00 g (16.20 mmol) $[18-6]NaP(CN)_2$ in 30 ml THF wurden mit 2.59 g (16.21 mmol) Brom in 20 ml THF versetzt. Die Lösung wurde 2 min gerührt, bei RT auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und 2 d bei -23°C aufbewahrt. Die erhaltenen Kristalle wurden mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, hierbei wurden sie opak.

Ausbeute: 3.50 g (41%)

		C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+ [\text{C}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}]^-$	Ber.	31.71	4.56	5.28
530.1	Gef.	31.11	5.14	3.85

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -165.5$ (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2173, 2069, 2057 (νCN) cm^{-1}

Versuch 32 Umsetzung von PBr_3 mit $[\text{18-6}]\text{NaCN}$

Eine Suspension aus 6.32 g (20.17 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaCN}$ und 30 ml THF wurde mit 5.47 g (20.21 mmol) PBr_3 versetzt. Unter leichter Erwärmung bildete sich eine Lösung, die bei RT auf ca. 20 ml eingeeengt und mehrere Wochen bei -23°C aufbewahrt wurde. Danach hatten sich aus dem Öl keine Kristalle abgeschieden. Kristallisation ließ sich auch durch Zusatz von Diethylether bis zur beginnenden Trübung nicht erzwingen.

^{31}P -NMR(THF): $\delta = 146.6$ (s, PBr_4^-), -164.4 (s, $\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$)

Im 2 min später aufgenommenen Folgespektrum war die Resonanz bei $\delta = 146.6$ nicht mehr zu beobachten, eine zusätzliche Resonanz trat nicht auf.

Versuch 33 Umsetzung von $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ mit Iod

5.00 g (13.50 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in 20 ml THF wurden mit 3.43 g (13.51 mmol) Iod in 20 ml THF versetzt. Gegen Ende der Iodzugabe wurde die Lösung rotbraun. Die Lösung wurde bei RT im ÖV etwa auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und 5 d bei -23°C aufbewahrt. Die Kristalle wurden abgetrennt, aus der Mutterlauge durch Zusatz von Diethylether bis zur beginnenden Trübung und anschließende Kühlung auf -23°C eine weitere Fraktion gewonnen. Die vereinigten Fraktionen (blauschwarze Kristalle) wurden mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, dabei wurden die Kristalle gelb.

Ausbeute: 7.26 g (86%)

		C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+ [\text{C}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{P}]^-$	Ber.	26.94	3.88	4.49
624.1	Gef.	25.79	4.25	4.30

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -171.9$ (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2160, 2075 (νCN) cm^{-1}

Versuch 34 Umsetzung von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2$ mit BrCN

23.80 g (64.27 mmol) $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in 70 ml THF wurden mit 6.80 g (64.19 mmol) BrCN in 10 ml THF versetzt, hierbei war leichte Erwärmung spürbar. Die Lösung wurde auf ca. 60 ml eingeeengt, mit Diethylether bis zur beginnenden Trübung versetzt und über Nacht auf -23°C gekühlt. Die erhaltenen Kristalle (8.72 g, 28%) wurden aus THF umkristallisiert und ca. 4 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, hierbei wurden sie opak.

Ausbeute: 5.20 g (17%)

		C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+[\text{C}_3\text{BrN}_3\text{P}]^-$	Ber.	37.82	5.08	8.82
476.3	Gef.	38.21	5.08	8.85

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -182.4$ (s)

IR(Nujol/Hostaflon): 2202, 2193, 2176 (νCN) cm^{-1}

Versuch 35 Umsetzung von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2$ mit ICN

22.00 g (59.41 mmol) $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2$ in 170 ml THF wurden mit 9.10 g (59.51 mmol) ICN in 50 ml THF versetzt. Ca. 50 ml Lsgm. wurden abgezogen und Diethylether bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Man ließ eine Woche bei -23°C auskristallisieren. Die erhaltenen Kristalle wurden ca. 4 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, hierbei wurden sie opak.

Ausbeute: 7.90 g (25%)

		C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+[\text{C}_3\text{IN}_3\text{P}]^-$	Ber.	34.43	4.62	8.03
523.3	Gef.	33.22	5.10	7.28

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -164.3$ (s)

IR(Nujol/Hostaflon): 2190, 2175, 2076 (νCN) cm^{-1}

Versuch 36a Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $[18-6]/\text{KF}$

In einer Lösung aus 5.00 g (18.92 mmol) $[18]\text{Krone-6}$ und 100 ml CH_3CN wurden 1.10 g (18.93 mmol) KF suspendiert. Die auf -10°C gekühlte Suspension wurde mit 2.06 g (18.89 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in 10 ml CH_3CN versetzt, hierbei bildete sich allmählich eine leicht gelbe Lösung, die 30 min bei -10°C ge-

rührt wurde. Bei RT und $1.33 \cdot 10^{-2}$ mbar wurde bis auf ca. 20 ml eingengt, danach 2 h bei -40°C gekühlt. Die dabei abgeschiedenen braunen Kristalle (2.38 g) wurden aus 5 ml CH_3CN bei -40°C umkristallisiert, Ausbeute 1.57 g. Das weiterhin braune Produkt wurde aus 2.5 ml CH_3CN bei -23°C erneut umkristallisiert, danach war es farblos. Es wurde mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, Ausbeute 0.9 g, Fp.: $37 - 41^{\circ}\text{C}$, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3.71$. Die Substanz enthält kein Phosphor. Sie ist laut Schmelzpunkt, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit [18]Krone-6.

Die erste Mutterlauge wurde bis zur Trockne eingengt und in 10 ml 1,2-Dichlorethan aufgenommen. Nach mehreren Wochen bei -23°C hatten sich wenige Kristalle gebildet. Sie wurden ca. 4 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet.

Fp.: 125°C (Zers.)

Ausbeute: 0.073 g (1%)

	C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{K}_6\text{O}_6]^+ [\text{C}_2\text{N}_2\text{P}]^-$	Ber. 43.50	6.26	7.25
386.4	Gef. 41.75	6.41	6.02

$^{31}\text{P-NMR}(\text{THF})$: $\delta = -193.3$ (s)

$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})$: $\delta = -194.8$ (s)

Versuch 36b Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit [18-6] / KF

In ein 10 mm NMR-Rohr wurden 355 mg (3.26 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$, 189 mg (3.25 mmol) KF und 860 mg (3.25 mmol) [18]Krone-6 eingewogen. Es wurde auf -48°C gekühlt und in 3 ml THF suspendiert. Die Daten der ^{31}P -Tiefstemperaturspektren sind Tabelle 26 auf S. 149 zu entnehmen.

Versuch 37 Umsetzungen von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit [18-6] / NaCl

$\text{P}(\text{CN})_3$, [18]Krone-6 und NaCl wurden in ein 5 mm (1:0.5) bzw. 8 mm NMR-Rohr eingewogen. Nach Zugabe von CH_3CN wurde gut durchgemischt und ca. 1 min mit dem Fön erwärmt. Es bildete sich eine Lösung mit etwas Bodenkörper. Stöchiometrien und $^{31}\text{P-NMR}$ -Verschiebungen enthält Tabelle 27 auf S. 150.

Tabelle 26: ^{31}P -Tieftemperaturspektren von Umsetzung 36b

Spektrum Nr.	T [°C]	$\delta^{31}\text{P}$, Intensitätsverhältnis
1	-48	-147.6
2	-35	-147.0
3	-30	-146.7, 3.6 : -174.4, -185.6 1.0 : 1.4
4	-25	-146.4, 1.7 : -174.2, -185.6 1.0 : 1.2
5	-19	-146.7, -155.9(b), 1.1 : 1.6 : -184.7(b) 1.0
6	-14	-185.6, -191.1(b) 1.0 : 1.8
7	-14	-190.6, -201.5(b) 1.6 : 1.0
8	RT	-191.9

b: breit

Tabelle 27: ^{31}P -NMR-Verschiebungen im $\text{P}(\text{CN})_3$ / [18-6] / NaCl-

System

Stöchio- metrie	$\text{P}(\text{CN})_3$ mg mmol	[18-6] mg mmol	NaCl mg mmol	CH_3CN ml	$\delta^{31}\text{P}$ *) **)
1 : 0.5	100	121	27	0.7	-144.6
	0.92	0.46	0.46		-156.7
1 : 1	120	290	65	0.7	-154.9
	1.10	1.10	1.11		-168.3
1 : 2	105	510	113	1.5	-152.8
	0.96	1.93	1.93		-170.2

*) nach Herstellung

**) nach einer Woche

Versuch 38 Umsetzungen von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit [18-6]NaBr

$\text{P}(\text{CN})_3$ und [18-6]NaBr wurden in ein 5 mm (1 : 0.5) bzw. 8 mm NMR-Rohr eingewogen. Nach Zugabe von THF wurde gut durchgemischt. Es bildete sich eine Lösung (1 : 0.5) bzw. eine Lösung mit Bodenkörper.

Tabelle 28: ^{31}P -NMR-Verschiebungen im $\text{P}(\text{CN})_3$ / [18-6]NaBr-

System

Stöchio- metrie	$\text{P}(\text{CN})_3$ mg mmol	[18-6]NaBr mg mmol	THF ml	$\delta^{31}\text{P}$ *)
1 : 0.5	100	168	0.5	-161.3
	0.92	0.46		
1 : 1	100	336	0.5	-181.7
	0.92	0.91		
1 : 2	110	740	1.5	-184.8
	1.01	2.02		

*) nach Herstellung

Versuch 39 Umsetzungen von $P(CN)_3$ mit $[18-6]NaI$

$P(CN)_3$ und $[18-6]NaI$ wurden in ein 5 mm (1:0.5) bzw. 8 mm NMR-Rohr eingewogen. Nach Zugabe von THF wurde gut durchgemischt. Es bildete sich eine Lösung mit Bodenkörper.

Tabelle 29: ^{31}P -NMR-Verschiebungen im $P(CN)_3$ / $[18-6]NaI$ -
System

Stöchio- metrie	$P(CN)_3$	$[18-6]NaI$	THF	$\delta^{31}P$
	mg mmol	mg mmol	ml	*)
1 : 0.5	104	198	0.8	-153.5
	0.95	0.49		
1 : 1	81	320	1.0	-164.3
	0.74	0.77		
1 : 2	99	751	1.5	-165.5
	0.91	1.81		

*) nach Herstellung

Versuch 40 Umsetzung von $P(CN)_3$ mit $[18-6] / NaCl$

In einer Lösung aus 6.60 g (24.97 mmol) $[18]Krone-6$ und 20 ml THF wurden 1.45 g (24.81 mmol) feinst gepulvertes $NaCl$ suspendiert. 2.70 g (24.76 mmol) $P(CN)_3$ in 50 ml CH_3CN wurden hinzugefügt und die Suspension 2 d gerührt. Danach wurde das ungelöste $NaCl$ (0.50 g $\approx$ 8.55 mmol; 34%) abgetrennt, die Lösung bei 40°C im ÖV auf das halbe Volumen eingengt, hierbei setzte Kristallisation ein. Bei -23°C ließ man 2 d weiter auskristallisieren. Der Niederschlag wurde 30 min bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, Ausbeute 3.0 g, Fp.: 75 - 78°C. Er enthält lt. ^{31}P -NMR-Spektrum keinen Phosphor. Nach Umkristallisation aus CH_3CN blieben 1.6 g mit Fp.: 38 - 42°C. 1H -NMR($CDCl_3$): $\delta = 3.70$. Die Substanz ist lt. Schmelzpunkt, IR- und 1H -NMR-Spektrum identisch mit $[18]Krone-6$. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in 25 ml THF aufgenommen, die Lösung auf -23°C gekühlt. Die

hellbraunen Kristalle wurden nach einer Woche abgetrennt und mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, hierbei wurden sie opak.

Ausbeute: 2.13 g (20%)

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -177.0$

IR(Nujol/Hostaflon): 2202, 2183, 2173 (νCN) cm^{-1}

Versuch 41 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHCl}$

8.00 g (13.96 mmol) [(Triphenylphosphoranylidene)methyl]triphenylphosphonium-chlorid wurden in 60 ml CH_3CN suspendiert. 1.50 g (13.76 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in 10 ml CH_3CN wurden hinzugefügt, hierbei klärte sich die Suspension kurzzeitig weitgehend. Es wurde bis zur vollständigen Klärung der Suspension erhitzt, anschließend 3 d bei -23°C aufbewahrt. Die Kristalle wurden abgetrennt, die Mutterlauge auf ca. 20 ml eingeengt, wobei eine zweite Kristallfraktion anfiel. Die vereinigten Kristallfraktionen wurden 3 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, hierbei wurden sie opak.

Fp.: 150°C ; Zers.: 156°C

Ausbeute: 7.70 g (81%)

		C	H	N
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{P}_2]^+ [\text{C}_3\text{ClN}_3\text{P}]^-$	Ber.	70.43	4.58	6.16
682.1	Gef.	69.95	4.82	5.81

^{31}P -NMR(CH_3CN): $\delta = 19.9$ (s), -192.7 (s)

Versuch 42 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $[\text{18-6}]\text{NaBr}$

1.24 g (11.37 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in 25 ml THF wurden mit 4.17 g (11.36 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaBr}$ in 30 ml CH_3CN versetzt. Bei 50°C wurde im ÖV bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 50 ml THF aufgenommen. Nach Zusatz von ca. 30 ml Diethylether fiel wenig amorphe Substanz aus, die abgetrennt wurde. Die Lösung wurde über Nacht bei -23°C aufbewahrt. Von den mit amorpher Substanz behafteten Kristallen wurde eine bei RT gesättigte Lösung hergestellt, die nach Klärfiltration einige Tage bei -23°C aufbewahrt wurde. Die ausgefallenen Kristalle wurden einige Stunden bei RT im Hg-Vakuum

getrocknet, hierbei wurden sie opak.

Ausbeute: 2.00 g (37%)

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -181.2$ (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2200, 2177, 2173 (ν_{CN}) cm^{-1}

Versuch 43 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH Br}$

Eine Lösung von 7.42 g (12.02 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH Br}$ in 70 ml CH_3CN wurde mit 1.31 g (12.01 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in 20 ml CH_3CN versetzt. Bei RT wurde auf ca. 50 ml eingengt. Auskristallisieren bei RT über Nacht. Die Kristalle wurden abgetrennt, mit 5 ml CH_3CN gewaschen und 4 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet.

Fp.: 165°C (Zers.)

Ausbeute: 4.10 g (47%)

		C	H	N
$[\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{P}_2]^+ [\text{C}_3\text{BrN}_3\text{P}]^-$	Ber.	66.11	4.30	5.78
726.5	Gef.	65.74	4.70	5.39

^{31}P -NMR(CH_3CN): $\delta = 19.9$ (s), -176.5 (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2249, 2183, 2160 (ν_{CN}) cm^{-1}

Versuch 44 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Aceton

4.00 g (36.69 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ wurden bei RT in 50 ml (685.25 mmol) Aceton gelöst. Nach einer Klärfiltration wurde bei RT gerührt und der Fortgang der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 60 min war $\text{P}(\text{CN})_3$ vollständig umgesetzt, die Lösung enthielt nur $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{CN})_2$ mit $\delta = -96.5$. Das überschüssige Aceton wurde sofort bei RT abgezogen. Der leicht gelbe Rückstand wurde bei 80°C und

$1 \cdot 10^{-3}$ mbar destilliert. Die farblose Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich und bei RT fest.

Ausbeute: 2.00 g (44%)

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = -96.5$ (s)

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 30.0$ (s, $\underline{\text{CH}_3}$), 40.4 (s, $\underline{\text{CH}_2}$), 113.9 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 65.7$ Hz, $\underline{\text{CN}}$), 202.4 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, $\underline{\text{C=O}}$)

^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 2.41$ (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, $\underline{\text{CH}_3}$), 3.74 (d,

5.3 Hz, CH_2)

IR(Nujol/Hostafilon): 2185 (νCN)

Versuch 45 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $[\text{18-6}]\text{NaI}$

1.24 g (11.37 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in 25 ml THF wurden mit 4.70 g (11.35 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaI}$ in 20 ml CH_3CN versetzt, hierbei war eine leichte Gelbfärbung zu beobachten. Bei 50°C wurde im UV bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 50 ml THF aufgenommen. Der Lösung wurde bis zur beginnenden Niederschlagsbildung Diethylether zugetropft, danach über Nacht auf -23°C gekühlt. Die Kristalle wurden abgetrennt und mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, hierbei wurden sie opak.

Ausbeute: 5.20 g (88%)

^{31}P -NMR(THF): $\delta = -164.2$ (s)

IR(Nujol/Hostafilon): 2197, 2173, 2078 (νCN) cm^{-1}

Versuch 46 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $[\text{18-6}]\text{NaCN}$

In einem 10 mm NMR-Rohr wurden 669 mg (2.14 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaCN}$ in 2 ml THF suspendiert. Die Suspension wurde auf -20°C gekühlt und mit 233 mg (2.14 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ in 1 ml THF versetzt. Die Daten der ^{31}P -Tiefstemperaturspektren sind Tabelle 30 auf S. 155 zu entnehmen.

Versuch 47 Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $[\text{18-6}]\text{NaCN}$

Eine Suspension aus 6.40 g (20.43 mmol) $[\text{18-6}]\text{NaCN}$ und 50 ml THF wurde auf -50°C gekühlt und mit einer Lösung aus 2.20 g (20.18 mmol) $\text{P}(\text{CN})_3$ und 30 ml THF versetzt. Die gerührte Suspension klärte sich bei -30°C . Bei -20°C wurde das Lsgm. vollständig abgezogen. Der 5 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknete Rückstand wurde bei RT in 30 ml THF aufgenommen, die erhaltene Lösung geklärt, bei RT auf ca. 20 ml eingeeengt und 7 d auf -23°C gekühlt. Der mit einem tiefbraunen Öl stark verunreinigte Kristallniederschlag wurde abgetrennt, die tiefbraune Mutterlauge verworfen. Die Kristalle wurden aus 20 ml THF umkristallisiert und in einer mit Trockeneis gekühlten Fritte in 5 ml THF suspendiert. Es wurde abgesaugt

Tabelle 30: ^{31}P -Tieftemperaturspektren von Umsetzung 46

Spektrum Nr.	T[°C]	$\delta^{31}\text{P}$, Intensitätsverhältnis
1	-12	-194.9, -241.2, -243.4, -247.2, 35.2 : 1.0 : 7.3 : 1.3 -291.7, -300.3, -307.8, -323.1, : 3.1 : 2.5 : 2.2 : 1.2 -326.7 : 1.9
2	-12	-194.9, -241.2, -243.4, -247.2, -289.8, -291.7, -300.2, -307.8, -323.1, 44.1 : 1.3 : 7.2 : 1.4 : 1.0 : 5.2 : 2.8 : 3.8 : 1.7 -326.7 : 2.7
3	-5	-194.8, -241.2, -243.0, -247.2, 35.4 : 1.5 : 2.5 : 1.0 -291.7, -300.2, -307.8, -323.1, : 2.1 : 3.8 : 4.1 : 1.2 -326.7 : 1.4
4	RT	-193.7, 12.0 -299.5 : 1.0

und diese Reinigungsoperation viermal wiederholt. Der nur noch schwach braune Rückstand in der Fritte wurde mehrere Stunden bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, Ausbeute 0.1 g. Die Mutterlauge der Umkristallisation wurde auf ca. 5 ml eingengt und 13 d auf -23°C gekühlt. Die Kristalle wurden abgetrennt, die tiefbraune Mutterlauge verworfen. Das tiefbraune Kristallisat wurde auf ca. -90°C (Isopropanol / N₂^{*}) gekühlt, in 5 ml THF suspendiert und 10 min gerührt. Die Waschflüssigkeit wurde abgetrennt und die Kristalle mehrmals der oben beschriebenen Reinigungsoperation unterworfen. Danach wurde in 5 ml THF gelöst, geklärt und das hellbraune Filtrat nach Einengung auf 3 ml 4 d auf -23°C gekühlt. Es schied sich zunächst wenig amorphe, gut haftende Substanz ab, die durch geeignete Drehung des Kolbens aus der Lösung entfernt wurde, dann nahezu farblose Kristalle, die 5 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 0.104 g.

Ausbeute: 0.2 g (0.55 mmol)

		C	H	N
$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]^+ [\text{C}_2\text{N}_2\text{P}]^-$	Ber.	45.40	6.53	7.56
370.3	Gef.	44.99	6.81	7.10

³¹P-NMR(THF): δ = -194.6 (s)

Versuch 48 Umsetzung von P(CN)₃ mit (Ph₃P)₂CH CN

6.50 g (59.62 mmol) P(CN)₃ in 40 ml CH₃CN wurden mit 33.40 g (59.26 mmol) (Ph₃P)₂CH CN in 200 ml CH₃CN bei RT vermischt, nach wenigen Sekunden entstand eine tiefbraune Lösung. Es wurde 5 min bei RT gerührt und anschließend ca. 20 h auf -10°C gekühlt. Die gelbbraunen Kristalle von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2\text{P}_2(\text{CN})_{10}$ 41 wurden abgetrennt und ca. 5 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet.

Fp.: 133 - 135°C (Zers.)

Ausbeute: 8.07 g (5.78 mmol)

*) !! Diese Kühlmischung darf nur mit O₂-freiem Stickstoff hergestellt werden, andernfalls besteht Explosionsgefahr! !!

		C	H	N
$[(C_{37}H_{31}P_2)^+]_2 [C_{10}N_{10}P_2]^{2-}$	Ber.	72.14	4.47	10.02
1397.4	Gef.	71.90	4.49	10.03

^{31}P -NMF(CH₃CN, -10°C): δ = 20.5 (s), -291.2 (s), -307.0 (s)
1.2 : 1.0

IR(Nujol/Hostaflon): 2176, 2165, 2132 (ν_{CN}) cm⁻¹

Die Mutterlauge wurde auf ca. 120 ml eingeeengt und 3 d auf -23°C gekühlt. Die Kristalle von (Ph₃P)₂CHP(CN)₂ 40 wurden abgetrennt und ca. 5 h bei RT im Hg-Vakuum getrocknet, Ausbeute 11.7 g. Aus dem Filtrat konnten durch Einengen auf ca. 50 ml und Kühlen auf -23°C noch 2.0 g 40 gewonnen werden.

Fp.: 164 - 174°C (Zers.) Ausbeute: 13.7 g (22.07 mmol)

		C	H	N
$[C_{37}H_{31}P_2]^+ [C_2N_2P]^-$	Ber.	75.46	5.03	4.51
620.6	Gef.	75.80	5.22	4.30

^{31}P -NMR(CH₃CN): δ = 20.6 (s), -194.2 (s)

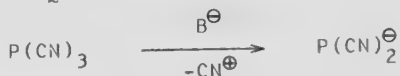
IR(Nujol/Hostaflon): 2108 (ν_{sCN}), 2083 (ν_{asCN}) cm⁻¹

E

ZUSAMMENFASSUNG

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für Verbindungen des Phosphors mit dem Cyan. Die vorliegende Arbeit berichtet über neue PCN-Verbindungen, die sich aus $P(CN)_3$ oder seinen Derivaten darstellen lassen.

1. Die Reduktion des $P(CN)_3$ mit den Basen $P(O)(OEt)_2^-$, F^- und CN^- (s. unter Punkt 5 und 8) liefert Dicyanphosphid $P(CN)_2^-$, die homologe Verbindung des schon lange bekannten Dicyanamids $N(CN)_2^-$:



Mit $P(OR)_3$ reagiert $P(CN)_3$ im gleichen Sinn, jedoch unter gleichzeitiger Alkylgruppenübertragung:



In den anderen Umsetzungen verhält sich $P(CN)_3$ wie ein P(III)-Halogenid, die mit Basen unter Ligandenaustausch abreagieren, z.B. in der Reaktion mit Dialkylphosphit:

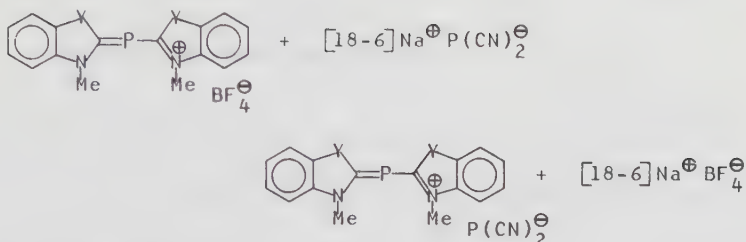


2. Dicyanphosphid läßt sich nach dem Cyanverschiebungssatz als Pseudohalogenid auffassen.

n	3	2	1	0
	$C(CN)_3$	$N(CN)_2$	OCN	F
		$P(CN)_2$	SCN	Cl

Mit den großen Kationen $[18-6]Na^+$ und $[18-6]K^+$ sowie $Ph_3P=CH-PPh_3^+$ ist Dicyanphosphid stabil und isolierbar. Durch Austausch des Kations erhält man weitere stabile, isolierbare $P(CN)_2^-$ -Salze, z.B. Phosphamethincyanin-di-

cyanphosphide.



Y = NMe, CH=CH

Nach den IR-Spektren liegt das Dicyanophosphidmolekül wie das isoelektronische $\text{S}(\text{CN})_2$ gewinkelt vor. Die Röntgenstrukturanalyse an $[\text{18-6}]\text{NaP}(\text{CN})_2$ bzw. $[\text{18-6}]\text{KP}(\text{CN})_2$ bestätigt dies. Mit 95.0° bzw. 95.2° ist der CPC-Winkel sogar etwas größer als in $\text{P}(\text{CN})_3$ (93°). Nach dem VSEPR-Modell würde man eine Winkelverengung erwarten. Die gegenüber $\text{P}(\text{CN})_3$ deutlich zu tieferen Wellenzahlen verschobenen CN-Frequenzen lassen eine Ladungsübernahme durch die Cyangruppen erkennen. Dem entsprechen die PC-Bindungslängen mit Bindungsordnungen > 1 wie auch die N-Koordination der Kationen. Nach einer STO-3G-Rechnung sitzt die Ladung vollständig auf den Cyangruppen.

3. Dicyanophosphid zeigt nicht die hohe Basizität der Phosphide R_2P^- mit R = organ. Rest, da es weder von H_2O protoniert wird noch mit CS_2 zu Phosphanodithioformiaten reagiert. Dagegen addiert es zwei Mol Schwefel und bildet Dicyandithiophosphat:

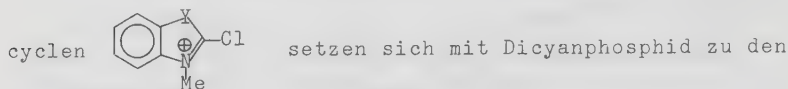


Ein $\text{AgP}(\text{CN})_2$ ist nicht faßbar, die Reaktion von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit Ag^+ liefert AgCN und offenbar $(\text{PCN})_n$. Mit den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ der nullwertigen Übergangsmetalle $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ bilden sich dagegen die Dicyanophosphidopentacarbonylmethyl-

late:



4. Die Tetrafluoroborate der kationischen 2-Chlorhetero-

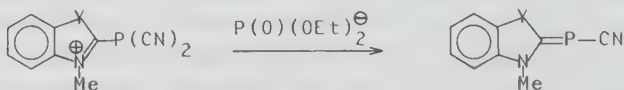


Chloriden der 2-Dicyanphosphano-heterocyclen um:



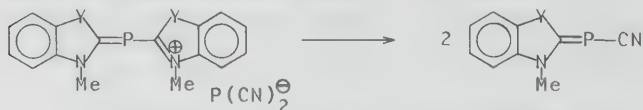
Y = NMe, CH=CH

Mit Natriumdiethylphosphit lassen sich daraus die entsprechenden 2-Cyanphosphiniden-heterocyclen erzeugen:



Y = NMe, CH=CH

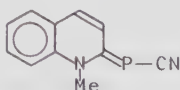
Sie entstehen auch dann, wenn man die aus Phosphamethincyanin-tetrafluoroboraten und $[\text{18-6}]\text{NaP(CN)}_2$ erhältlichen Phosphamethincyanin-dicyanphosphide komproportioniert:



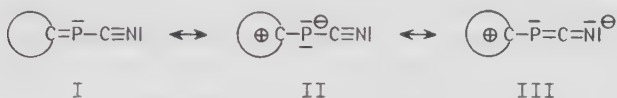
Y = NMe, CH=CH

Die 2-Cyanphosphinidene sind Bindeglieder zwischen den Dimrothschen Phosphamethincyaninen und Dicyanphosphid. Da nach dem Cyanverschiebungssatz der PCN-Gruppe Pseudochalkogencharakter zukommt, sind sie außerdem als PCN-Analoga der entsprechenden Thionheterocyclen aufzufassen. Beide

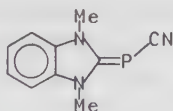
Verbindungen sind strukturell untersucht. Im 2-Cyanphosphiniden-1-methyl-1,2-dihydrochinolin



findet man nahezu koplanare Anordnung von Heterocyclus und CPC-Ebene. Die PC_{Het} -Bindung (175.8 pm) zeigt innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung dieselbe Länge wie die PC_{CN} -Bindung (176.2 pm). Hierin zeigt sich der Anteil der Resonanzformeln II und III.



Noch stärker beteiligen sich II, III in 2-Cyanphosphiniden-1,3-dimethylbenzimidazolin



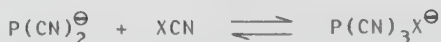
am elektronischen Grundzustand. Anders als es die (übliche) formalladungsfreie Anschreibung I suggeriert, ist die PC-Bindung im PCN-Fragment erheblich kürzer (168.0 pm) als die PC_{Het} -Bindung (177.1 pm). Die PCN-Gruppierung ist um die PC_{Het} -Bindung drehbar, was die Fehlordnung der Cyangruppe im Kristall bedingt. Die starke Bindung in der PCN-Einheit ähnelt der im Dicyanphosphid und bestätigt ihre Einstufung als Pseudochalkogen.

5. Zu den typischen Reaktionen der Halogenid-Ionen X^- zählt ihre Vereinigung mit einem Halogen-Molekül X_2 zu den linearen Trihalogenid-Ionen X_3^- . Sind unterschiedliche Halogene X beteiligt, so bildet das elektropositivere das Mittelglied. Das Dicyanphosphid-Ion addiert in Einklang

mit dem postulierten Pseudohalogencharakter Brom und Iod zu hypervalenten Anionen vom X_3^- -Typ mit $P(CN)_2$ als Mittellglied. Die oxidative Halogenaddition kann zumindest formal in zwei Schritte zerlegt werden:



Während die Reaktion für $X = Br, I$ über das Dicyanhalogenphosphan $P(CN)_2X$ hinaus bis zu den auch in Lösung dissoziationsstabilen Dicyanodihalogenophosphaten(III) $P(CN)_2X_2^-$ führt, erhält man mit $X = Cl$ unter den gleichen Bedingungen nur $P(CN)_2Cl$. Verwendet man zur Addition anstelle der Halogene Brom- oder Iodcyan, so entstehen Tricyanohalogenophosphate(III), $X = Br, I$:



Sie können wie die Dicyanodihalogenophosphate(III) als [18]Krone-6- Na^+ -Salze isoliert werden.

Tricyanohalogenophosphate(III) lassen sich auch aus Phosphortricyanid und Halogenid darstellen ($X = Cl, Br, I$):



Als Donorhalogenide eignen sich [18]Krone-6- NaX ($X = Cl, Br, I$) und $(Ph_3P)_2CHX$ ($X = Cl, Br$). Mit ihnen liegen die Gleichgewichte auf der Adduktseite.

Aus $P(CN)_3$ und F^- entsteht dagegen $P(CN)_2^-$:



6. Bei der nucleophilen Substitution an P(III)-Verbindungen entsteht im Übergangszustand vierfach koordinierter dreiwertiger Phosphor. Als Modelle für diesen Übergangszustand dürfen ψ -trigonal-bipyramidal gebaute PX_4^- -Anionen (X gleiche oder verschiedene elektronegative Reste) angesehen werden mit äquatorialem freiem Elektronenpaar und dem eingetretenen

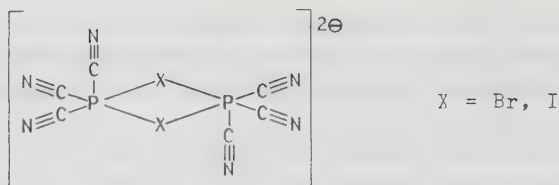
Nucleophil und der Abgangsgruppe in apicalen Positionen und langen kollinearen Bindungen. Dessen ungeachtet sind die bis jetzt bekannten wenigen PX_4^- -Verbindungen strukturell nicht untersucht.

Die Röntgenstrukturanalyse an $[18-6]NaP(CN)_2Br_2$ und $(Ph_3P)_2CHP(CN)_3Cl$ bestätigt die angenommene ψ -trigonal-bipyramidale Geometrie der Anionen. Im $P(CN)_2Br_2^-$ -Anion findet man die Br-Liganden äquidistant zum Phosphor in den apicalen Positionen, der BrPBr-Winkel beträgt 171.4° (ideal 180°), die PBr-Bindungen sind um ca. 12% länger als in PBr_3 . Der CPC-Winkel der äquatorialen $P(CN)_2$ -Einheit weicht mit 101° deutlich von ideal 120° ab, was zusammen mit der geknickten BrPBr-Achse die stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaares beweist.

Der Einfluß des freien Elektronenpaares auf die Molekülgeometrie zeigt sich auch im $P(CN)_3Cl^-$ -Anion. Die Achse der ψ -trigonalen Bipyramide ist mit 168.2° stärker geknickt, dementsprechend ist der CPC-Winkel der äquatorialen $P(CN)_2$ -Einheit um 4.5° größer, die apical-äquatorialen CPC-Winkel sind um durchschnittlich 4% kleiner als ursprünglich in $P(CN)_3$. Die apicale PCl-Bindung ist mit 262.5 pm um 28% länger als in PCl_3 , die gegenüberliegende PC-Bindung um 7% länger als in $P(CN)_3$.

Mit den überlangen apicalen Bindungen erweisen sich sowohl $P(CN)_2Br_2^-$ als auch $P(CN)_3Cl^-$ als Modelle für den Übergangszustand bei der nucleophilen Substitution an P(III)-Verbindungen.

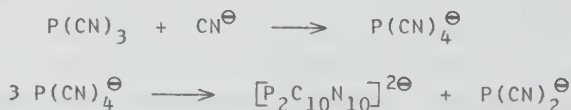
7. Für die $[18]Krone-6-Natrium-tricyanohalogenophosphate(III)$ $[18-6]NaP(CN)_3X$ ($X = Br, I$) findet man nicht wie erwartet ψ -trigonal-bipyramidale sondern wegen Dimerisierung der Anionen ψ -oktaedrische Koordination des Phosphors. Der ψ -Oktaeder wird von drei facialen Cyangruppen, zwei Halogenid-Ionen und dem freien Elektronenpaar gebildet und ist mit einem weiteren ψ -Oktaeder über die gemeinsamen Halogenliganden trans-kantenverknüpft.



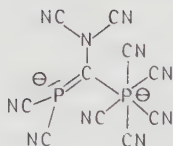
Da die Molekülparameter der $\text{P}(\text{CN})_3$ -Einheit nur wenig von denen des freien $\text{P}(\text{CN})_3$ abweichen, kann man die $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]_2^{2-}$ -Anionen als zwei durch eine Halogenid-Doppelbrücke verbundene $\text{P}(\text{CN})_3$ -Moleküle auffassen. Diese Betrachtungsweise steht in Einklang mit der Darstellung der Anionen aus $\text{P}(\text{CN})_3$ und X^- . Die PX-Abstände sind erheblich größer als bei allen bisher bekannten PX-Bindungen. Ihr Wert entspricht ungefähr der Mitte zwischen der Einfachbindungslänge in PX_3 (X = Br: 222, X = I: 243 pm) und der Summe der Van-der-Waals-Radien (X = Br: 385, X = I: 405 pm). Die doppelte Adduktbildung, die die hohe Koordinationszahl 5 für P(III) zur Folge hat, ist offenbar nicht einer starken PX-Bindung sondern dem geringen Energieaufwand für die geometrische Umordnung des ursprünglichen Moleküls zuzuschreiben.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen aus Festkörper- und Lösungsspektrum weichen nur wenig voneinander ab, was dafür spricht, daß die dimeren Anionen in Lösung erhalten bleiben.

8. Phosphortricyanid bildet mit den Donorcyaniden $[\text{18-6}]\text{Na CN}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH CN}$ Tetracyanophosphat(III) $\text{P}(\text{CN})_4^-$, welches oberhalb -12°C in Dicyanphosphid und das Dianion $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ zerfällt:



Mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}^+$ als Kation lassen sich diese Anionen als luft-stabile Salze isolieren. Das gelbe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]$ ist strukturell untersucht.



$[P_2C_{10}N_{10}]^{2-}$ enthält P(III) und P(V), die über einen gemeinsamen Kohlenstoff verbunden sind. Dieser bildet mit dem dreiwertigen Phosphor ein bislang unbekanntes Methylenphosphoranid-Strukturelement $\text{>C}=\bar{\text{P}}^{\ominus}$, wie aus dem kurzen PC-Abstand von 167.0 pm hervorgeht. Damit ist erstmalig die $\sigma^3\lambda^3$ -Koordination des Phosphors belegt.

9. Der Vergleich der Strukturen von PCl_4^- , $P(CN)_3Cl^-$, PBr_4^- und $P(CN)_2Br_2^-$ ergibt eine kontinuierliche strukturelle Abfolge, die ein Tal in den als vergleichbar angenommenen Energiehyperflächen der Systeme $PX_3 + X^- \rightleftharpoons PX_4^-$ markiert. Durch dieses Tal sollte der Reaktionsweg der nucleophilen Addition und darüber hinaus der nucleophilen Substitution an PX_3 -Molekülen führen.

F

ANHANG

F. 1. Struktur des Kations von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br}_2 \cdot 2 \text{ THF}$

Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ 32 sind Kap. V. 3. 1. S. 78 f. zu entnehmen.

Das Zentrum des Kations bildet Na^+ auf einem kristallographischen Inversionszentrum (0.5, 0.5, 0 und 0.5, 0.5, 0.5). Es ist nahezu symmetrisch umgeben vom Kronenether und senkrecht zu diesem von zwei Tetrahydrofuranmolekülen, von denen eines fehlgeordnet ist. Damit entspricht die Koordinationsgeometrie des Natriums näherungsweise der einer stumpfen hexagonalen Bipyramide, wie dies, von der Fehlordnung des THF-Moleküls abgesehen, auch für das Kation von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2 \cdot \text{THF}$ 12 gefunden wurde (s. II. 3. S. 22 ff.).

Für das fehlgeordnete THF-Molekül findet man drei Orientierungen: Molekül 1 mit O(11), C(11), C(12), C(13), C(14); Molekül 2 mit O(11), C(11'), C(12), C(13), C(14') und Molekül 3 mit O(11), C(21), C(22), C(23), C(24). Die Besetzungsfaktoren sind hierbei: 1.0 für O(11), 0.6 für C(12) und C(13), 0.3 für C(11), C(11'), C(14) und C(14') und 0.4 für C(21), C(22), C(23) und C(24). Die Atome des fehlgeordneten THF-Moleküls wurden nach folgendem Modell verfeinert: $d(\text{C}-\text{O}) = 145 \pm 2$ und $d(\text{C}-\text{C}) = 151 \pm 2 \text{ pm}$. Die Atome C(11), C(11'), C(14) und C(14') wurden isotrop, alle anderen Atome außer H anisotrop verfeinert. Die Positionen der Methylenwasserstoffe des Kronenethers wurden geometrisch berechnet.

Tabelle 31: Molekülgeometrie von $[18-6]\text{Na}(\text{THF})_2^{\oplus}$ in 32

a) Abstände [pm]				
Na	-O(1)	273.3(4)	Na	-O(11) 233.6(4)
Na	-O(4)	274.0(4)		
Na	-O(7)	283.5(4)		
C(3)	-O(1)	141.0(9)	C(11)	-O(11) 143.3(20)
C(5)	-O(4)	140.5(8)	C(14)	-O(11) 144.6(16)
C(6)	-O(7)	142.3(9)	C(11)	-C(12) 149.8(23)

Fortsetzung von Tabelle 31 auf S. 167

Fortsetzung von Tabelle 31

C(2)-O(4)	140.6(9)	C(13) -O(14)	150.5(20)
C(8)-O(7)	140.6(9)	C(12) -O(13)	150.4(21)
C(2)-C(3)	149.7(10)		
C(5)-C(6)	146.3(10)	C(11')-O(11)	145.4(18)
		C(14')-O(11)	145.7(19)
		C(11')-C(12)	151.8(28)
		C(13) -C(14')	151.1(23)
		C(21) -O(11)	143.4(15)
		C(24) -O(11)	142.7(17)
		C(21) -C(22)	150.4(23)
		C(23) -C(24)	150.6(24)
		C(22) -C(23)	150.7(29)

b) Apex-Na-Äquatorwinkel [°]

O(1)-Na-O(11)	88.3(1)
O(4)-Na-O(11)	93.0(1)
O(7)-Na-O(11)	82.9(1)

c) Abweichungen der Kronenether-Sauerstoffe von der besten Ebene [pm]

O(1)	-19.3
O(4)	19.1
O(7)	-19.0

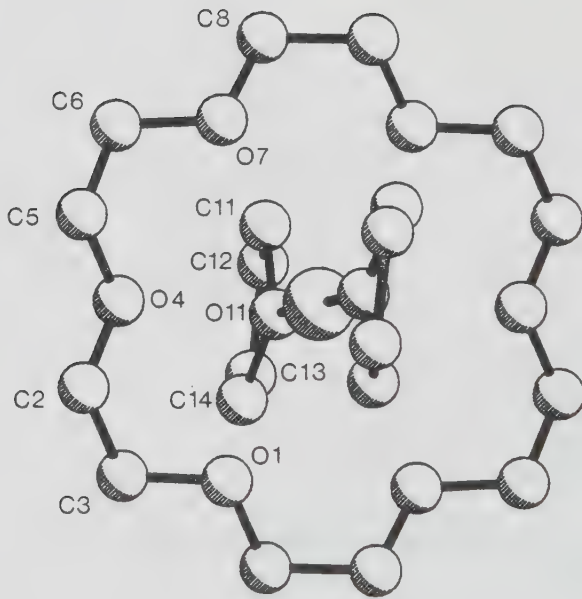


Abb. 23: $[18-6]\text{Na}(\text{THF})_2^{\oplus}$ von 32 mit THF-Molekül 1

F. 2. Struktur des Kations von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot 2 \text{ THF}$
und $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{I} \cdot 2 \text{ THF}$

Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br} \cdot 2 \text{ THF}$ 34 und $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{I} \cdot 2 \text{ THF}$ 35 sind Kap. V. 5. 1. S. 83 ff. zu entnehmen.

34 und 35 kristallisieren isomorph. Die beiden Kationen sind isostrukturell und zeigen kristallographische C_h -Symmetrie (d.h. die kationische Einheit besitzt eine Spiegelebene).

Wie in $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2 \cdot \text{THF}$ 12 (s. II. 3. S. 22 ff.) und $[18-6]\text{NaP}(\text{CN})_2\text{Br}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ 32 (s. V. 3. 1. S. 78 f. und F. 1. S. 166 f.) ist Na^+ von $[18]\text{Krone-6}$ und senkrecht dazu von zwei THF-Molekülen achtfach koordiniert. In der kristallographischen Spiegelebene des Kations liegen die Atome O(1), O(6), Na und O(31). Das THF-Molekül mit O(31) sitzt senkrecht zur Spiegelebene, so daß die Atome C(31') und C(32') durch eine Spiegelung erzeugt werden. Das THF-Molekül mit O(21) ist dagegen bezüglich der Spiegelebene fehlgeordnet, wobei O(21) etwas versetzt von der Spiegelebene liegt. Durch die kristallographische Spiegelung werden die Positionen O(21') - C(24') erzeugt. Die Atome O(21) - C(24) haben deshalb Besetzungsfaktoren von 0.5.

Tabelle 32: Molekülgeometrie von $[18-6]\text{Na}(\text{THF})_2^{\oplus}$ in 34
und 35

		<u>34</u>	<u>35</u>
a) Abstände	[pm]		
Na	-O(1)	294.8(6)	285.5(13)
Na	-O(2)	278.8(5)	277.2(9)
Na	-O(4)	267.9(6)	269.2(10)
Na	-O(6)	265.3(7)	264.2(15)
Na	-O(21)	235.7(6)	233.7(13)

Fortsetzung von Tabelle 32 auf S. 170

Fortsetzung von Tabelle 32

C(1) -O(1)	144.3(10)	141.5(13)
C(2) -O(2)	142.4(10)	142.2(13)
C(3) -O(2)	142.1(11)	142.7(15)
C(4) -O(4)	143.0(12)	141.2(15)
C(5) -O(4)	140.1(12)	142.6(15)
C(6) -O(6)	143.5(13)	142.0(15)
C(21)-O(21)	142.0(14)	144.5(17)
C(24)-O(21)	141.3(17)	141.2(17)
C(31)-O(31)	140.7(7)	140.6(10)
C(1) -C(2)	144.2(14)	147.0(14)
C(3) -C(4)	148.9(17)	148.4(16)
C(5) -C(6)	143.6(17)	148.7(16)
C(21)-C(22)	151.9(16)	151.9(17)
C(23)-C(24)	151.0(14)	152.1(17)
C(22)-C(23)	152.7(16)	152.7(17)
C(31)-C(32)	150.1(8)	151.0(13)
C(32)-C(32')	146.7(16)	143.6(25)

b) Apex-Na-Äquatorwinkel [°]

O(1) -Na-O(21)	82.4(2)	84.3(4)
O(2) -Na-O(21)	89.3(5)	90.6(7)
O(4) -Na-O(21)	85.0(5)	85.0(8)
O(6) -Na-O(21)	99.3(2)	98.6(4)
O(1) -Na-O(31)	89.2(2)	87.3(4)
O(2) -Na-O(31)	84.5(1)	83.9(3)
O(4) -Na-O(31)	97.4(1)	97.9(3)
O(6) -Na-O(31)	89.2(2)	89.9(4)
O(21)-Na-O(31)	171.3(3)	171.4(5)

c) Abweichungen der Kronenether-Sauerstoffe von der besten Ebene [pm]

O(1)	-12.0	-12.0
O(2)	24.5	24.2
O(4)	-24.6	-24.3
O(6)	12.2	12.1

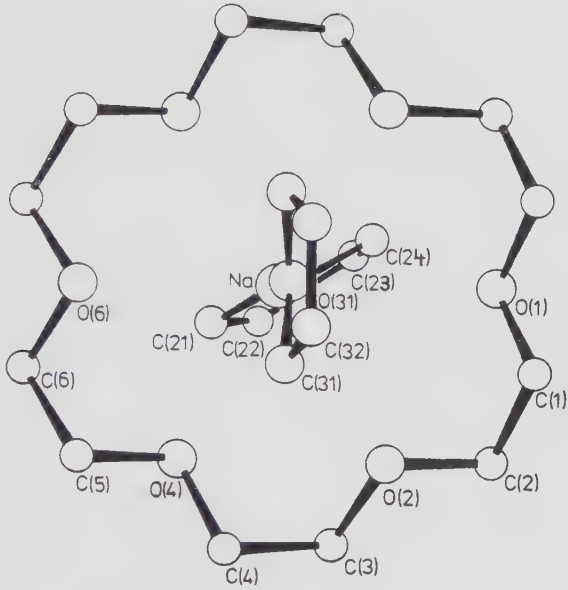


Abb. 24: $[18-6]\text{Na}(\text{THF})_2^{\oplus}$ von 34 und 35

F. 4. Strukturen der Kationen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2 [\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]$

Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]_2 [\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]$ 41 sind Kap. V. 11. 1. S. 107 f. zu entnehmen.

Tabelle 34: Molekülgeometrie von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_3^{\oplus}$ in 41

Kation 1		Kation 2	
a) Abstände [pm]			
C(1) -P(1)	170.4(8)	C(1') -P(1')	171.8(7)
C(1) -P(2)	169.8(8)	C(1') -P(2')	170.4(7)
C(11)-P(1)	181.3(9)	C(11')-P(1')	181.8(8)
C(17)-P(1)	180.5(9)	C(17')-P(1')	181.3(7)
C(23)-P(1)	181.0(8)	C(23')-P(1')	178.7(7)
C(29)-P(2)	182.6(8)	C(29')-P(2')	178.6(7)
C(35)-P(2)	179.3(8)	C(35')-P(2')	179.7(7)
C(41)-P(2)	181.3(8)	C(41')-P(2')	180.5(8)
C(11)-C(12)	139.6(14)	C(11')-C(12')	141.9(11)
C(12)-C(13)	140.6(16)	C(12')-C(13')	139.2(13)
C(13)-C(14)	136.2(19)	C(13')-C(14')	140.0(15)
C(14)-C(15)	140.2(23)	C(14')-C(15')	139.3(16)
C(15)-C(16)	139.7(21)	C(15')-C(16')	141.4(14)
C(16)-C(11)	134.8(15)	C(16')-C(11')	138.4(11)
C(17)-C(18)	141.3(13)	C(17')-C(18')	138.8(12)
C(18)-C(19)	141.0(17)	C(18')-C(19')	139.5(13)
C(19)-C(20)	140.5(20)	C(19')-C(20')	138.2(14)
C(20)-C(21)	138.0(22)	C(20')-C(21')	138.3(16)
C(21)-C(22)	144.0(17)	C(21')-C(22')	141.7(13)
C(22)-C(17)	138.7(13)	C(22')-C(17')	134.5(12)
C(23)-C(24)	139.6(12)	C(23')-C(24')	140.3(10)
C(24)-C(25)	140.4(14)	C(24')-C(25')	142.2(12)
C(25)-C(26)	143.4(17)	C(25')-C(26')	138.5(14)
C(26)-C(27)	138.1(15)	C(26')-C(27')	138.9(12)
C(27)-C(28)	142.2(14)	C(27')-C(28')	141.8(12)
C(28)-C(23)	142.2(13)	C(28')-C(23')	138.9(11)

Fortsetzung von Tabelle 34 auf S. 175

Fortsetzung von Tabelle 34

C(29)-C(30)	137.9(10)	C(30')-C(29')	139.9(11)
C(30)-C(31)	141.1(13)	C(30')-C(31')	141.4(13)
C(31)-C(32)	138.9(13)	C(31')-C(32')	137.8(15)
C(32)-C(33)	134.4(13)	C(32')-C(33')	141.4(14)
C(33)-C(34)	142.9(13)	C(33')-C(34')	140.0(12)
C(34)-C(29)	139.8(11)	C(34')-C(29')	140.5(11)
C(35)-C(36)	139.0(12)	C(35')-C(36')	140.5(10)
C(36)-C(37)	142.1(13)	C(36')-C(37')	142.6(11)
C(37)-C(38)	135.1(13)	C(37')-C(38')	138.7(12)
C(38)-C(39)	141.5(14)	C(38')-C(39')	135.4(12)
C(39)-C(40)	144.7(14)	C(39')-C(40')	144.3(12)
C(40)-C(35)	137.6(11)	C(40')-C(35')	139.3(11)
C(41)-C(42)	140.6(12)	C(41')-C(42')	139.3(12)
C(42)-C(43)	142.2(13)	C(42')-C(43')	146.7(14)
C(43)-C(44)	139.7(15)	C(43')-C(44')	137.6(14)
C(44)-C(45)	135.8(15)	C(44')-C(45')	139.7(15)
C(45)-C(46)	144.1(13)	C(45')-C(46')	141.2(14)
C(46)-C(41)	140.7(12)	C(46')-C(41')	137.8(12)

b) Bindungswinkel [°]

P(1) -C(1) -P(2)	128.9(5)	P(1') -C(1') -P(2')	127.7(4)
C(1) -P(1) -C(11)	110.9(4)	C(1') -P(1') -C(11')	113.1(4)
C(1) -P(1) -C(17)	113.5(4)	C(1') -P(1') -C(17')	108.7(3)
C(1) -P(1) -C(23)	111.5(4)	C(1') -P(1') -C(23')	113.3(3)
C(11)-P(1) -C(17)	106.1(4)	C(11')-P(1') -C(17')	104.4(3)
C(11)-P(1) -C(23)	106.7(4)	C(11')-P(1') -C(23')	108.8(3)
C(17)-P(1) -C(23)	107.7(4)	C(17')-P(1') -C(23')	108.1(3)
C(1) -P(2) -C(29)	112.1(4)	C(1') -P(2') -C(29')	114.9(3)
C(1) -P(2) -C(35)	106.6(4)	C(1') -P(2') -C(35')	107.4(3)
C(1) -P(2) -C(41)	115.5(4)	C(1') -P(2') -C(41')	116.0(4)
C(29)-P(2) -C(35)	109.3(3)	C(29')-P(2') -C(35')	107.1(3)
C(29)-P(2) -C(41)	108.0(4)	C(29')-P(2') -C(41')	105.0(3)
C(35)-P(2) -C(41)	105.1(4)	C(35')-P(2') -C(41')	105.8(3)
P(1) -C(11)-C(12)	116.1(7)	P(1') -C(11')-C(12')	114.9(6)
P(1) -C(11)-C(16)	122.6(8)	P(1') -C(11')-C(16')	122.8(6)

Fortsetzung von Tabelle 34

P(1) -C(17)-C(18) 118.6(7)	P(1') -C(17')-C(18') 117.2(6)
P(1) -C(17)-C(22) 118.0(7)	P(1') -C(17')-C(22') 120.8(6)
P(1) -C(23)-C(24) 118.6(7)	P(1') -C(23')-C(24') 121.3(6)
P(1) -C(23)-C(28) 118.3(6)	P(1') -C(23')-C(28') 118.5(5)
P(2) -C(29)-C(30) 114.9(6)	P(2') -C(29')-C(30') 122.0(6)
P(2) -C(29)-C(34) 122.3(6)	P(2') -C(29')-C(34') 117.6(5)
P(2) -C(35)-C(36) 120.3(6)	P(2') -C(35')-C(36') 118.2(5)
P(2) -C(35)-C(40) 119.4(6)	P(2') -C(35')-C(40') 121.0(5)
P(2) -C(41)-C(42) 121.2(6)	P(2') -C(41')-C(42') 117.2(6)
P(2) -C(41)-C(46) 114.9(6)	P(2') -C(41')-C(46') 119.7(6)
C(11)-C(12)-C(13) 118.9(10)	C(11')-C(12')-C(13') 117.2(8)
C(12)-C(13)-C(14) 120.0(12)	C(12')-C(13')-C(14') 121.8(9)
C(13)-C(14)-C(15) 120.1(12)	C(13')-C(14')-C(15') 119.9(9)
C(14)-C(15)-C(16) 119.3(13)	C(14')-C(15')-C(16') 119.9(9)
C(15)-C(16)-C(11) 120.2(12)	C(15')-C(16')-C(11') 118.9(9)
C(16)-C(11)-C(12) 121.1(9)	C(16')-C(11')-C(12') 122.2(8)
C(17)-C(18)-C(19) 117.3(9)	C(17')-C(18')-C(19') 118.5(8)
C(18)-C(19)-C(20) 121.1(11)	C(18')-C(19')-C(20') 121.4(9)
C(19)-C(20)-C(21) 120.0(12)	C(19')-C(20')-C(21') 118.2(9)
C(20)-C(21)-C(22) 121.0(11)	C(20')-C(21')-C(22') 121.1(9)
C(21)-C(22)-C(17) 117.2(10)	C(21')-C(22')-C(17') 118.8(9)
C(22)-C(17)-C(18) 123.3(9)	C(22')-C(17')-C(18') 122.0(8)
C(23)-C(24)-C(25) 120.3(9)	C(23')-C(24')-C(25') 120.0(7)
C(24)-C(25)-C(26) 117.0(9)	C(24')-C(25')-C(26') 119.6(8)
C(25)-C(26)-C(27) 122.6(10)	C(25')-C(26')-C(27') 120.1(8)
C(26)-C(27)-C(28) 120.6(10)	C(26')-C(27')-C(28') 120.9(8)
C(27)-C(28)-C(23) 116.4(8)	C(27')-C(28')-C(23') 119.2(7)
C(28)-C(23)-C(24) 123.0(8)	C(28')-C(23')-C(24') 120.1(7)
C(29)-C(30)-C(31) 118.8(7)	C(29')-C(30')-C(31') 119.9(8)
C(30)-C(31)-C(32) 118.7(8)	C(30')-C(31')-C(32') 120.3(8)
C(31)-C(32)-C(33) 122.4(9)	C(31')-C(32')-C(33') 119.7(9)
C(32)-C(33)-C(34) 120.4(9)	C(32')-C(33')-C(34') 120.7(9)
C(33)-C(34)-C(29) 117.0(7)	C(33')-C(34')-C(29') 119.1(7)
C(34)-C(29)-C(30) 122.6(7)	C(34')-C(29')-C(30') 120.2(7)
C(35)-C(36)-C(37) 119.6(8)	C(35')-C(36')-C(37') 119.7(7)
C(36)-C(37)-C(38) 119.7(8)	C(36')-C(37')-C(38') 118.7(7)

Fortsetzung von Tabelle 34 auf S. 177

Fortsetzung von Tabelle 34

C(37)-C(38)-C(39) 123.2(9)	C(37')-C(38')-C(39') 122.0(8)
C(38)-C(39)-C(40) 115.6(8)	C(38')-C(39')-C(40') 120.7(8)
C(39)-C(40)-C(35) 121.4(8)	C(39')-C(40')-C(35') 118.0(7)
C(40)-C(35)-C(36) 120.3(8)	C(40')-C(35')-C(36') 120.8(7)
C(41)-C(42)-C(43) 117.9(8)	C(41')-C(42')-C(43') 116.7(8)
C(42)-C(43)-C(44) 118.2(9)	C(42')-C(43')-C(44') 119.7(9)
C(43)-C(44)-C(45) 123.9(9)	C(43')-C(44')-C(45') 121.5(10)
C(44)-C(45)-C(46) 119.8(9)	C(44')-C(45')-C(46') 119.4(9)
C(45)-C(46)-C(41) 116.3(8)	C(45')-C(46')-C(41') 119.5(8)
C(46)-C(41)-C(42) 123.8(8)	C(46')-C(41')-C(42') 123.0(8)

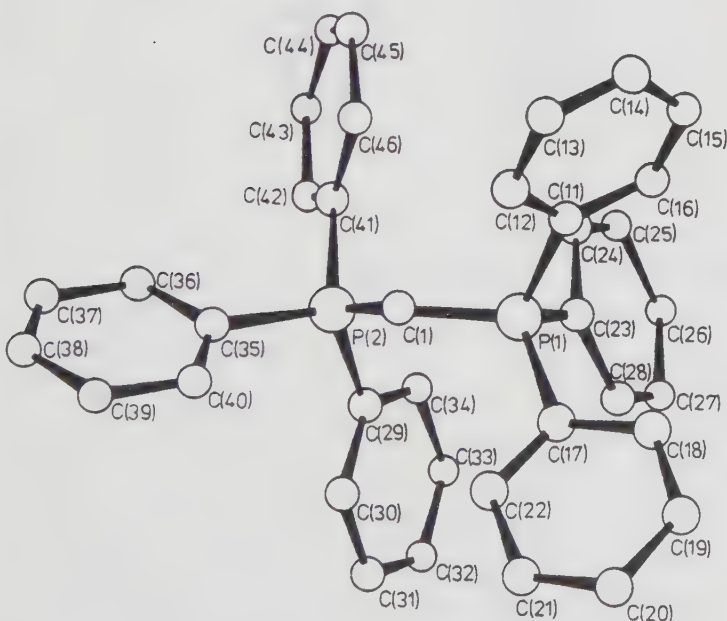


Abb. 26a: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_3^+$ von 41 (Kation 1)

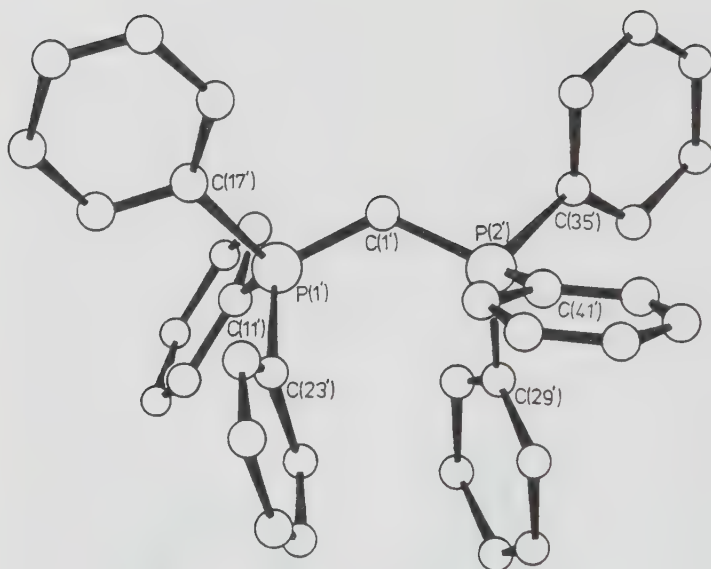
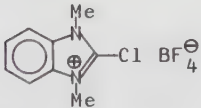
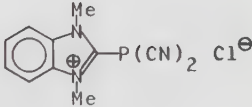
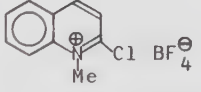
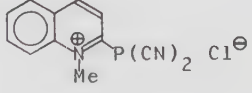
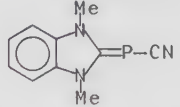
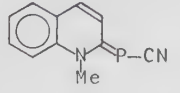
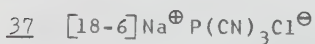
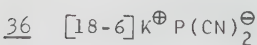
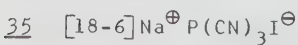
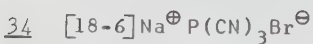
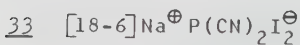
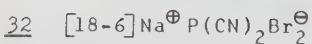
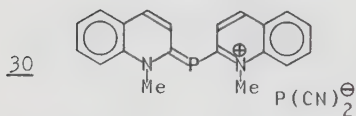
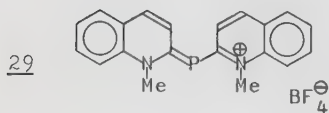
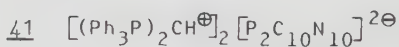
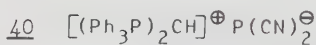
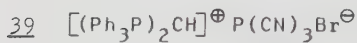
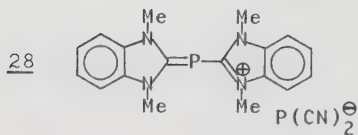
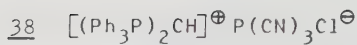
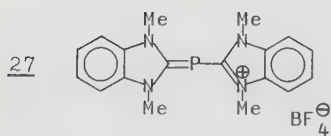


Abb. 26b: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_3^+$ von 41 (Kation 2)

G

LISTE DER VERBINDUNGEN

- | | |
|--|---|
| <u>1</u> $\text{MeP}(\text{CN})_2$ | <u>17</u> $\text{Mo}(\text{CO})_6$ |
| <u>2</u> $\text{NC-P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ | <u>18</u> $[\text{18-6}]\text{Na}^+[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CN})_2]^\ominus$ |
| <u>3</u> $\text{EtP}(\text{CN})_2$ | <u>19</u> $\text{W}(\text{CO})_6$ |
| <u>4</u> $\text{NC-P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ | <u>20</u> $[\text{18-6}]\text{Na}^+[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CN})_2]^\ominus$ |
| <u>5</u> $\text{NC-P}(\text{O})\text{OMePh}$ | <u>21</u>  |
| <u>6</u> $\text{NC-P}(\text{O})\text{Ph}_2$ | <u>22</u>  |
| <u>7</u> $\text{Bu}_3\text{PCN}^+ \text{P}(\text{CN})_2^\ominus$ | <u>23</u>  |
| <u>8</u> $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$ | <u>24</u>  |
| <u>9</u> $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}$ | <u>25</u>  |
| <u>10</u> $\text{PhSP}(\text{CN})_2$ | <u>26</u>  |
| <u>11</u> $\text{Na}^+ \text{P}(\text{CN})_2^\ominus$ | |
| <u>12</u> $[\text{18-6}]\text{Na}^+ \text{P}(\text{CN})_2^\ominus$ | |
| <u>13</u> $\text{NEt}_3\text{H}^+ \text{P}(\text{CN})_2^\ominus$ | |
| <u>14</u> $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{P}(\text{CN})_2$ | |
| <u>15</u> $[\text{18-6}]\text{Na}^+ \text{P}(\text{CN})_2\text{S}_2^\ominus$ | |
| <u>16</u> $[\text{18-6}]\text{Na}^+ [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CN})_2]^\ominus$ | |



H

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Hübner und G. Wehrhane, Liebigs Ann. Chem. 128, 254 (1863)
H. Hübner und G. Wehrhane, Liebigs Ann. Chem. 132, 277 (1864)
2. H. Gall und J. Schüppen, Chem. Ber. 63, 482 (1930)
3. L. Birckenbach und K. Huttner, Z. Anorg. Allg. Chem. 190, 1 (1930)
4. M. Kuhn und R. Mecke, Chem. Ber. 93, 618 (1960)
5. H.G. Grimm, Z. Elektrochem. 31, 474 (1925)
6. W. Madelung und E. Kern, Liebigs Ann. Chem. 427, 1 (1922)
7. K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel und H.K. Thieme, Angew. Chem. 88, 311 (1976)
8. G.M. Kosolapoff und L. Maier: Organic Phosphorus Compounds Vol. 5, S. 38 Wiley Interscience, New York 1973
9. B. Miller: Topics in Phosphorus Chemistry Vol. 2, S. 133 Interscience (J. Wiley & Sons) 1965
10. R.G. Pearson: Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. (1973)
11. L. Maier, Helv. Chim. Acta 46, 2667 (1963)
12. Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/2 S. 298 Thieme, Stuttgart 1964
13. H.S. Aaron und L.L. Szafraniec, Phosphorus Vol. 6 Nr. 2, 77 (1976)
14. H. Nöth und H.J. Vetter, Chem. Ber. 96, 1109 (1963)
15. C.E. Jones und K.J. Coskran, Inorg. Chem. 10, 1536 (1971)
16. G.M. Kosolapoff und L. Maier: Organic Phosphorus Compounds Vol. 5, S. 88 Wiley Interscience, New York 1973
17. B. Saville, Angew. Chem. 79, 977 (1967)
G.M. Kosolapoff und L. Maier: Organic Phosphorus Compounds Vol. 5, S. 97 Wiley Interscience, New York 1973
18. G.M. Kosolapoff und L. Maier: Organic Phosphorus Compounds Vol. 5, S. 106 Wiley Interscience, New York 1973
19. K. Issleib und G. Döll, Chem. Ber. 94, 2664 (1961)
20. K. Issleib und G. Döll, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 259 (1963)
21. E. Wiberg und H. Nöth, Z. Naturforsch. 12b, 125 (1957)
22. M. Schmidt, Angew. Chem. 82, 808 (1970)
23. W. Malisch und R. Alsmann, Angew. Chem. 88, 809 (1976)

24. D.B. Denney, D.Z. Denney und Chi-Fei Ling, J. Am. Chem. Soc. 98, 6755 (1976)
25. J.R. Van Wazer et al., J. Am. Chem. Soc. 78, 5718 (1956)
26. Ch.A. Wilkie und R.W. Parry, Inorg. Chem. 19, 1499 (1980)
27. W. Zeil und H. Buchert, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 38, 47 (1963)
28. L. Ernst: ^{13}C -NMR-Spektroskopie, S. 57, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1980
29. G.A. Olah und T.E. Kiovsky, J. Am. Chem. Soc. 90, 4666 (1968)
30. J.T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell: Methoden der Analyse in der Chemie, Bd. 16, S. 71, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1973
31. L. Pierce, R. Nelson und C. Thomas, J. Chem. Phys. 43, 3423 (1965)
32. J. Goubeau, H. Haeberle und H. Ulmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 110 (1961)
33. A. Burg und W. Mahler, J. Am. Chem. Soc. 83, 2389 (1961)
34. K.S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 70, 2140 (1948)
R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 72, 4493 (1950)
R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 77, 884 (1955)
A.F. Holleman und E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie S. 124 und 764 f., 81.-90. Aufl., Verlag W. de Gruyter & Co, Berlin 1976
35. W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969), 3d-Orbitale wurden im Basissatz nicht berücksichtigt
36. J.M. Howell, A.R. Rossi und R. Bissel, Chem. Phys. Lett. 39, 312 (1976)
37. P. Rosmus, H. Stafast und H. Bock, Chem. Phys. Lett. 34, 275 (1975)
38. K. Emerson, D. Briton, Acta Crystallogr. 17, 1134 (1964)
39. R. Allmann, Chem. Ber. 99, 1332 (1966)
40. I. Kawada und R. Allmann, Angew. Chem. 80, 40 (1968)
41. W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis und K. Dimroth, Tetrahedron Lett. 1968, 6227
42. J.C.J. Bart und J.J. Daly, J. Chem. Soc. A 1970, 567
43. H. Vahrenkamp und H. Nöth, Chem. Ber. 105, 1148 (1972)

44. T.C. Wong und L.S. Bartell, J. Chem. Phys. 61, 2840 (1974)
45. G. Märkl, Phosphorus and Sulfur 1977, 77
46. M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon und N.P.C. Simmons, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 513
47. G. Becker und H.P. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 77 (1977)
48. G. Becker und H.P. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 91 (1977)
49. G. Becker und O. Mundt, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 53 (1978)
50. G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa und W. Uhl, Angew. Chem. 92, 756 (1980)
51. R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. 93, 771 (1981)
52. F. Mathey, A. Mitschler und R. Weiss, J. Am. Chem. Soc. 99, 3537 (1977)
53. F. Mathey, A. Mitschler und R. Weiss, J. Am. Chem. Soc. 100, 5748 (1978)
54. G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey und A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc. 102, 994 (1980)
55. K. Issleib und R. Kümmel, J. Organomet. Chem. 3, 84 (1965)
56. R.W. Rudolph und R.W. Parry, Inorg. Chem. 4, 1339 (1965)
57. H.W. Roesky, Chem. Ber. 100, 2138 (1967)
58. J. Kopf, R. Lenck, S.N. Olafsson und R. Kramolowsky, Angew. Chem. 88, 811 (1976)
59. E. Fluck und K. Issleib, Z. Naturforsch., Teil B, 20, 1123 (1965)
60. L.D. Quin und W.L. Orton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 401
61. G.C. Levy und G.L. Nelson: ^{13}C -NMR for Organic Chemists S. 130 Wiley Interscience 1972
62. R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 182 (1969)
63. B. Uznanski und W.J. Stec, Synthesis 1975, 735
64. M. Baudler und E. Schreiber, Z. Naturforsch., Teil B, 20, 494 (1965)

65. K. Dimroth und P. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1325 (1966)
66. N. Greif: Dissertation, Universität Marburg (Lahn) 1967
67. R.F. Borch, J. Org. Chem. 34, 627 (1969)
68. J. Emsley und D. Hall: The Chemistry of Phosphorus, S. 41, Harper & Row 1976
69. S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. Mc Farlane, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967)
70. R.L. Keiter und J.G. Verkade, Inorg. Chem. 8, 2115 (1969)
71. H. Schuhmann und H.J. Kroth, Z. Naturforsch., Teil B, 32, 768 (1977)
72. E.O. Fischer, R.L. Keiter, L. Knauss und J.G. Verkade, J. Organomet. Chem. 37, C7 (1972)
73. D. Weber und E. Fluck, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12, 515 (1976)
74. E. Moser, E.O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss und E. Louis, J. Organomet. Chem. 19, 377 (1969)
75. J. Deberitz und H. Nöth, J Organomet. Chem 49, 453 (1973)
76. L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 86, Verlag Chemie 1968
77. S.O. Grim, P.R. Mc Allister und R.M. Singer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 38
78. K.B. Dillon, M.G.C. Dillon und T.C. Waddington, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1149 (1976)
79. I.H. Sabherwal und A.B. Burg, Inorg. Chem. 11, 3138 (1972)
80. J.M. Kelly, H. Hermann und E. Koerner v. Gustorf, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 105
81. J.M. Kelly, D.V. Bent, H. Hermann, D. Schulte-Frohlinde und E. Koerner v. Gustorf, J. Organomet. Chem. 69, 259 (1974)
82. R. Bonneau und J.M. Kelly, J. Am. Chem. Soc. 102, 1220 (1980)
83. W.B. Maier II, M. Poliakoff, M.B. Simpson und J.J. Turner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 587
84. M.J. Boylan, J.D. Black und P.S. Braterman, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1646
85. G. Boxhorn, M.B. Cerfontain, D.J. Stufkens und A. Oskam, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1328

86. M.J. Wovkulich und J.D. Atwood, J. Organomet. Chem. 184, 77 (1980)
87. C.S. Kraihanzel und F.A. Cotton, Inorg. Chem. 2, 533 (1963)
88. G.M. Bodner, Inorg. Chem. 14, 2694 (1975)
89. J.H. Weinmaier, H. Tautz und A. Schmidpeter, J. Organomet. Chem. 185, 53 (1980)
90. J.R. Van Wazer und J.H. Letcher: Topics in Phosphorus Chemistry Vol. 5, S. 204 Interscience (J. Wiley & Sons) 1967
91. P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975)
92. M.D. Curtis, J. Organomet. Chem. 60, 63 (1973)
93. L.G.S. Brooker und R.H. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 67, 1869 (1945)
94. L.G.S. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc. 67, 1875 (1945)
95. L. Ernst: ^{13}C -NMR-Spektroskopie Kap. 3.3., S. 48, UTB Dr. D. Steinkopff Verlag
96. N. Gamon und Ch. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 1980, 2072
97. H.A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 71, 4. Aufl., Verlag Chemie 1975
98. G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976)
99. G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 66 (1977)
100. G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 53 (1978)
101. Th. C. Klebach, R. Lourens und F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 100, 4886 (1978)
102. K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organomet. Chem. 160, 47 (1978)
103. K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organomet. Chem. 192, 33 (1980)
104. H. Oehme, E. Leißing und H. Meyer, Tetrahedron Lett. 21, 1141 (1980)
105. H. Oehme, E. Leißing und H. Meyer, Z. Chem. 21, 407 (1981)
106. K. Issleib, H. Schmidt und C. Wirkner, Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 85 (1981)
107. K. Issleib, E. Leißing und H. Meyer, Tetrahedron

- Lett. 22, 4478 (1981)
108. H.A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 271, Verlag Chemie 1975
 109. K. Dimroth: Fortschritte der chemischen Forschung (Topics in Current Chemistry) 38, S. 14, Springer-Verlag 1973
 110. J.I. Musher, Angew. Chem. 81, 68 (1969)
 111. A.F. Holleman und E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 81. - 90. Aufl., S. 480, Verlag W. de Gruyter & Co, Berlin 1976
 112. J. Emsley und D. Hall: The Chemistry of Phosphorus, Kap. 4.2., Harper & Row, London 1976
 113. R. Greenhalgh und R.F. Hudson, Phosphorus 1972, 1
 114. R.F. Hudson, Pure Appl. Chem. 4, 81 (1974)
 115. E.P. Kyba, J. Am. Chem. Soc. 98, 4805 (1976)
 116. K.B. Dillon und T.C. Waddington, Chem. Commun. 1969 II, 1317
 117. R.R. Holmes, J. Phys. Chem. 64, 1295 (1960)
 118. R.R. Holmes, J. Am. Chem. Soc. 82, 5285 (1960)
 119. R.R. Holmes, und R.R. Wagner, Inorg. Chem. 2, 384 (1963)
 120. D.H. Boal und G.A. Ozin, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1824
 121. I. Granoth und J.C. Martin, J. Am. Chem. Soc. 100, 7434 (1978)
 122. A.W.G. Platt: Dissertation, Universität Durham 1980
 123. a) G.W. Gokel, H.D. Durst, "Principles and Synthetic Applications in Crown Ether Chemistry", Synthesis 1976, 177
b) C.J. Pedersen und H.K. Frensdorf, "Makrocyclische Polyether und ihre Komplexe", Angew. Chem. 84, 25 (1972)
 124. J.M. Lehn, "The Chemistry of Makropolycyclic Inclusion Complexes", Acc. Chem. Res. 11, 49 (1978)
 125. A.W.G. Platt, Dissertation S. 146, Universität Durham 1980
 126. S. Trippett, Phosphorus and Sulfur Vol. 1, 89 (1976)
 127. K. Kuchitsu, T. Shibata, A. Yokozeki und C. Matsumura, Inorg. Chem. 10, 2584 (1971)

128. D.E.C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus Kap. 10, Elsevier, Amsterdam 1974
129. A. Hershaft und J.D. Corbett, Inorg. Chem. 2, 979 (1963)
130. K. Volk und H. Schäfer, Z. Naturforsch., Teil B, 33, 827 (1978)
131. E. Mayer, Angew. Chem. 81, 627 (1969)
132. F.S. Fawcett und R.D. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc. 82, 1509 (1960)
133. V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield und J.R. Van Wazer: Topics in Phosphorus Chemistry Vol. 5, S. 422, Interscience (J. Wiley & Sons) 1967
134. R. Schmutzler, J. Am. Chem. Soc. 86, 4500 (1964)
135. E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades und G.J. Jenks, Nature (London) 188, 1097 (1960); Chem. Abstr. 57, 306 (1962)
136. M. Becke-Goering und P. Hormuth, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 105 (1969)
137. J. Emsley und D. Hall: The Chemistry of Phosphorus, S. 83, Harper & Row 1976
138. M. Becke-Goering, Angew. Chem. 73, 246 (1961); M. Becke-Goering und W. Lehr, Chem. Ber. 94, 1591 (1961)
139. E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 315, 181 (1962)
140. A.W.G. Platt: Dissertation S. 54, Universität Durham 1980
141. A.W.G. Platt: Dissertation S. 50, Universität Durham 1980
142. D.S. Payne: Topics in Phosphorus Chemistry Vol. 4, S. 136, Interscience (J. Wiley & Sons) 1967
143. A. Schmidpeter und H. Brecht, Z. Naturforsch., Teil B, 24, 179 (1969)
144. F. Ramirez, N.B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961)
145. J.S. Driscoll, D.W. Grisley jr., J.V. Pustinger, J.E. Harris und C.N. Matthews, J. Org. Chem. 29, 2427 (1964)
146. A.W.G. Platt: Dissertation S. 152, Universität Durham 1980

147. P. Kisliuk und C.H. Townes, J. Chem. Phys. 18, 1109 (1950)
148. D.E.C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus, S. 393 ff., Elsevier, Amsterdam 1974
149. P.L. Lee, K. Cohn und R.H. Schwendeman, Inorg. Chem. 11, 1917 (1972)
150. J.R. Durig, A.W. Cox jr. und Y.S. Li, Inorg. Chem. 13, 2302 (1974)
151. A.W.G. Platt: Dissertation S. 153, Universität Durham 1980
152. F.J. Weigert und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 91, 4940 (1969)
153. T.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 97, 940 (1975)
154. T.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, J. Org. Chem. 40, 3437 (1975)
155. T.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, J. Org. Chem. 41, 2716 (1976)
156. A.W.G. Platt: Dissertation S. 154, Universität Durham 1980
157. A.T. Vincent und P.J. Wheatley, Chem. Commun. 1971, 582
158. J.J. Daly und P.J. Wheatley, J. Chem. Soc. A, 1966, 1703
159. J.C.J. Bart, Angew. Chem. 80, 697 (1968)
160. J.J. Daly, J. Chem. Soc. A, 1967, 1913
161. T.C.W. Mark und J. Trotter, Acta Crystallogr. 18, 81 (1965)
162. P.J. Wheatley, J. Chem. Soc. 1965, 5785
163. F.S. Stephens, J. Chem. Soc. 1965, 5640
164. F.S. Stephens, J. Chem. Soc. 1965, 5658
165. W.S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K.B. Dillon, A.W.G. Platt und T.C. Waddington, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 413
166. A.W.G. Platt: Dissertation S. 144, Universität Durham 1980
167. K.B. Dillon, A.W.G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W.S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. 488, 7 (1982)

168. R.J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 889 (1967)
169. K. Hedberg und M. Iwasaki, J. Chem. Phys. 36, 589 (1962)
170. H.B. Bürgi, Angew. Chem. 87, 461 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. 14, 460 (1975)
171. J.D. Dunitz: X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Cornell University Press, Ithaca 1979
172. R.C.L. Mooney Slater, Acta Crystallogr. 12, 187 (1959)
173. W.S. Sheldrick und K.B. Dillon, unveröffentlicht
174. A. Finch, P.N. Gates, T.H. Page, K.B. Dillon und T.C. Waddington, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 2401
175. R.E. Rosenfield jr., R. Parthasarathy und J.D. Dunitz, J. Am. Chem. Soc. 99, 4860 (1977)
176. J.C. Slater, Acta Crystallogr. 12, 197 (1959)
177. R. Gleiter und R. Gygax: Topics in Current Chemistry (Fortschritte d. Chemischen Forschung) 63, 49 (1976)
178. T. Okuda, K. Yamada, H. Ishihara, M. Hiura, Sh. Gima und H. Negita, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 979
179. A.E. Arbusov und A.I. Rasumov, Chem. Abstr. 40, 3411 (1946)
180. Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1 S. 209 Thieme, Stuttgart 1963
181. J.A. Connor, J. Organomet. Chem. 43, 357 (1972)
182. C.P. Heinrich, Dissertation Universität Marburg (Lahn) 1966
183. A. Klapproth, Dissertation Universität Marburg (Lahn) 1972
184. R. Scholl, Chem. Ber. 29, 1822 (1896)
185. L. Birckenbach, J. Goubeau und E. Berninger, Chem. Ber. 65, 1339 (1932)
186. Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 8 S. 255 Thieme, Stuttgart 1952
187. K.H. Zirzow: Diplomarbeit S. 35 und 36, Universität München 1982

THE

PROCEEDINGS OF THE

ANNUAL MEETING OF THE

AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION

Held at the Chicago Convention Center, Chicago, Illinois, May 1-6, 1955

Published by the American Medical Association, 535 North Dearborn Street, Chicago, Illinois 60610

Copyright © 1955 by American Medical Association

Printed in the United States of America

Second Printing, 1955

Third Printing, 1955

Fourth Printing, 1955

Fifth Printing, 1955

Sixth Printing, 1955

Seventh Printing, 1955

Eighth Printing, 1955

Ninth Printing, 1955

Tenth Printing, 1955

Eleventh Printing, 1955

Twelfth Printing, 1955

Thirteenth Printing, 1955

Fourteenth Printing, 1955

Bisherige Veröffentlichungen

1. Dicyanphosphid
A. Schmidpeter und F. Zwaschka, Angew. Chem. 89, 747 (1977)
2. Cyanohalogenophosphate(III) – hypervalente Anionen mit λ^5 -Phosphor(III)
A. Schmidpeter und F. Zwaschka, Angew. Chem. 91, 441 (1979)
3. Struktur des Dicyanphosphid-Ions im Kronenether-Natriumsalz
W.S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, Angew. Chem. 91, 998 (1979)
4. Fünffach koordinierter dreiwertiger Phosphor im Tricyanobromo- und -iodophosphat(III)-Ion
W.S. Sheldrick, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, Angew. Chem. 91, 1000 (1979)
5. Die Gruppe =PCN als Pseudochalkogen: Cyanphosphiniden-substituierte Heterocyclen
A. Schmidpeter, W. Gebler, F. Zwaschka und W.S. Sheldrick, Angew. Chem. 92, 767 (1980)
6. The Structures of Hypervalent Phosphorus(III)-Anions $P(CN)_{4-n}Br_n^-$. Transition from ψ -Trigonal-bipyramidal to ψ -Octahedral Co-ordination and Deviation from Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory
W.S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K.B. Dillon, A.W.G. Platt and T.C. Waddington, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 413
7. Tetrachlor- und Tricyanochlorophosphat(III) – Strukturbilder einer auf halbem Wege stehengebliebenen Addition
K.B. Dillon, A.G.W. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W.S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. 488, 7 (1982)

Lebenslauf

Franz Zwaschka

geboren am 16. März 1950 in Frammersbach bei Lohr (Unterfranken)

Eltern: Franz Zwaschka, Zimmermann und Katharina Zwaschka,
geborene Blahník

Werdegang:

1956 - 1961	Volksschule in Frankfurt
1961 - 1966	Realschule in Frankfurt
1966	Mittlere Reife
1966 - 1969	Ziehen-Gymnasium in Frankfurt, mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig
1969	Abitur
1969 - 1970	Ableistung der Wehrpflicht bei der Bundeswehr
1970 - 1973	Studium der Chemie an der J.W. v. Goethe-Universität Frankfurt, Abschluß: Vordiplom
1973 - 1976	Weiterführung des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
1976 - 1977	Anfertigung der Diplomarbeit
1978 - 1981	Anfertigung der Doktorarbeit
seit April 1978	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Summary

Event Summary

Summary of the event held in the afternoon of the 1st of March.

Summary of the event held in the afternoon of the 1st of March.

Summary

- 1st of March - Summary of the event held in the afternoon of the 1st of March.
- 2nd of March - Summary of the event held in the afternoon of the 2nd of March.
- 3rd of March - Summary of the event held in the afternoon of the 3rd of March.
- 4th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 4th of March.
- 5th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 5th of March.
- 6th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 6th of March.
- 7th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 7th of March.
- 8th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 8th of March.
- 9th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 9th of March.
- 10th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 10th of March.
- 11th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 11th of March.
- 12th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 12th of March.
- 13th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 13th of March.
- 14th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 14th of March.
- 15th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 15th of March.
- 16th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 16th of March.
- 17th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 17th of March.
- 18th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 18th of March.
- 19th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 19th of March.
- 20th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 20th of March.
- 21st of March - Summary of the event held in the afternoon of the 21st of March.
- 22nd of March - Summary of the event held in the afternoon of the 22nd of March.
- 23rd of March - Summary of the event held in the afternoon of the 23rd of March.
- 24th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 24th of March.
- 25th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 25th of March.
- 26th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 26th of March.
- 27th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 27th of March.
- 28th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 28th of March.
- 29th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 29th of March.
- 30th of March - Summary of the event held in the afternoon of the 30th of March.
- 31st of March - Summary of the event held in the afternoon of the 31st of March.

